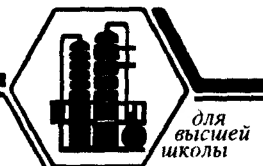


Р.А. Лидин
В.А. Молочко
Л.Л. Андреева

Химические свойства неорганических веществ

Под редакцией проф. Р.А. ЛИДИНА

Издание третье, исправленное

Рекомендовано Министерством образования Российской Федерации в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению "Химия" и специальности "Неорганическая химия"



МОСКВА
"ХИМИЯ"
2000

ББК 24.12
Л55
УДК 546.04(075.8)

*Федеральная
программа
книгоиздания России*

Рецензенты:
кафедра общей и неорганической химии МИСиС
и докт. хим. наук проф. В.С. Первов

Лидин Р.А. и др.
Л55 Химические свойства неорганических веществ: Учеб. пособие для вузов. 3-е изд., испр./Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; Под ред. Р.А. Лидина. – М.: Химия, 2000. 480 с.: ил.
ISBN 5-7245-1163-0

Пособие по химическим свойствам неорганических соединений 105 элементов Периодической системы. Носит информационно-справочный характер, содержит сведения о 3500 веществах, имеет четко разработанную структуру, снабжено указателями, позволяющими легко найти нужное соединение или уравнение реакции.

Для студентов химических специальностей вузов. Прекрасное дополнение к традиционным учебникам по химии. Будет полезно преподавателям, аспирантам, а также научным и инженерно-техническим работникам химической промышленности.

Л $\frac{1704000000-004}{050(01)-00}$ Без объявл. ББК 24.12

ISBN 5-7245-1163-0

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная высшая школа в большой мере ориентирована на индивидуальную работу студентов. Обрести самостоятельность важно сразу же, на I курсе, в частности при изучении общей и неорганической химии.

Индивидуальная работа заключается в домашней проработке конспекта лекций, подготовке лабораторного журнала, решении задач и ответах на контрольные вопросы. И тут незаменимым будет данное пособие как связующее звено между лекционным курсом и лабораторным практикумом.

Настоящее пособие носит информационно-справочный характер, не имеет аналогов в отечественной и зарубежной химической литературе, охватывает все разделы неорганической химии, изучаемые в химических вузах.

В книге представлены физические и химические свойства (уравнения реакций) важнейших соединений элементов от водорода до нильсбория. Детально описаны около 1000 неорганических веществ, составляющих необходимый «химический багаж» инженера-химика. Отбор веществ проводился по их промышленной важности (исходные вещества для химических процессов, минеральное сырье), широте распространенности в инженерно-технической и учебно-лабораторной практике (модельные растворители и реактивы, реагенты качественного анализа) и применению в новейших отраслях химической технологии.

Порядок расположения и алгоритм поиска подробно описаны в разделе «Структура пособия».

При создании этого пособия авторы опирались на свой многолетний научно-педагогический опыт работы в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова на кафедре неорганической химии. Авторский коллектив выражает признательность академику РАН Н. Т. Кузнецову и проф. Б. Д. Степину за консультации и внимание к работе, благодарит доц. Л. Ю. Аликберову и Н. С. Рукк, старшего преподавателя Г. П. Логинову и других коллег за поддержку и ряд важных замечаний, а также рецензентов — коллектив кафедры общей и неорганической химии МИСиС (зав. кафедрой проф. Г. М. Курдюмов) и заведующего кафедрой общей и физической химии МИХМ проф. В. С. Первова, взявших на себя нелегкий труд внимательного прочтения рукописи и внесших конструктивные предложения, учет которых заметно улучшил пособие.

Авторы ожидают, что книга окажется полезной преподавателям и студентам кафедр общей и неорганической химии в качестве учебного пособия и справочно-информационной базы данных.

Все замечания и предложения читателей будут приняты с признательностью.

СТРУКТУРА ПОСОБИЯ

Описаны химические свойства неорганических веществ элементов, расположенных **по группам Периодической системы**, последовательно представлены свойства элементов А-групп (*s*- и *p*-элементов), Б-групп (*d*-элементов) и относящихся к IIIБ-группе семейств лантаноидов и актиноидов (*f*-элементов). Внутри каждой группы элементы расположены по мере увеличения порядкового номера; так, свойства элементов IA-группы даны в следующем порядке: свойства лития, натрия, калия, рубидия, цезия и франция. Свойства водорода как первого элемента Периодической системы, не относящегося ни к какой группе, представлены отдельно.

Свойства каждого элемента охарактеризованы свойствами веществ, в состав которых входит этот элемент. Многоэлементные вещества отнесены к разделу того элемента, который определяет главные химические свойства всего вещества. Например, химические свойства веществ $K_2Cr_2O_7$ и $KMnO_4$ представлены в разделах, посвященных соединениям хрома и марганца (а не в разделе соединений калия), поскольку в большинстве реакций этих веществ катионы калия K^+ участия не принимают, а просто переходят из реагентов в продукты, тогда как дихромат-ион $Cr_2O_7^{2-}$ и перманганат-ион MnO_4^- определяют главное для этих веществ — их сильные окислительные свойства. Водородные соединения элементов находятся в разделах соответствующих элементов, то же относится к оксидам и гидроксидам.

Разделы, посвященные химии того или иного элемента, включают ряд пронумерованных рубрик, каждая из которых отвечает одному веществу. Для удобства пользования справочным материалом в пособии сделана сквозная нумерация рубрик.

Порядок расположения рубрик внутри раздела следующий:

простое вещество (всегда первая рубрика раздела);

водородные соединения;

оксиды;

гидроксиды (основания, кислоты, амфотерные гидроксиды);

соли металлов (наиболее распространенные — карбонаты, нитраты, сульфаты, хлориды и др.);

бинарные соединения;

комплексные соединения.

Соли менее известных и малораспространенных кислот находятся в разделах кислотообразующих элементов вслед за соответствующими кислотами. Для нахождения рубрик таких солей следует пользоваться формульным указателем в конце пособия.

Описание вещества начинается с краткой словесной характеристикн, включающей цвет (обычно для агрегатного состояния при комнатной температуре), некоторые качественные физические свойства (твердость, хрупкость, термическая устойчивость, фазовые переходы), особенности строения, устойчивость на воздухе, растворимость в воде, наличие или отсутствие взаимодействия с

распространенными простыми и сложными веществами, указание на способы получения в лаборатории и в промышленности, встречающиеся в литературе технические, тривиальные и минералогические термины. В конце словесной характеристики приведены основные константы вещества — относительная молекулярная масса M_r, плотность (d или ρ), температура плавления ($t_{пл}$), температура кипения ($t_{кип}$), коэффициент растворимости в воде (k_s или ν_s).

Способы получения веществ указаны ссылками на другие рубрики, где данное вещество фигурирует в качестве продукта одной или нескольких реакций (в ссылке приводится номер рубрики и, верхним индексом, номер уравнения реакции).

Далее следует пронумерованный набор уравнений химических реакций, отражающих главные химические свойства данного вещества. **Порядок расположения уравнений** реакций в общем случае следующий:

термическое разложение вещества;

поведение кристаллогидратов, их обезвоживание или разложение;

отношение к воде, а именно: электролитическая диссоциация, протолиз, обратимый или необратимый гидролиз, другие взаимодействия с холодной и горячей водой;

взаимодействие с распространенными кислотами — хлороводородной, серной и азотной (при однотипности реакций с кислотами приведено уравнение реакции только с хлороводородной кислотой);

взаимодействие со щелочами (как правило, приведено уравнение реакции только с гидроксидом натрия);

взаимодействие с водородом, кислородом, другими неметаллами, металлами;

обменные взаимодействия со сложными веществами;

окислительно-восстановительные взаимодействия;

комплексообразование;

электролиз.

В уравнениях химических реакций указаны **условия проведения и протекания реакций**, когда это важно для понимания химизма и степени обратимости. К таким условиям относятся:

агрегатное состояние реагентов и продуктов, цвет;

состояние раствора (разбавленный, концентрированный, насыщенный, конкретный состав);

продолжительность реакции;

интервал температур, давление, катализатор;

образование осадка или газа;

растворитель.

В формульном указателе представлены вещества рубрик, т. е. основного текста пособия.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

аморфн. — аморфный
безводн. — безводный
бел. — белый
бур. — бурый
бц. — бесцветный
вак. — в вакууме
влажн. — влажный
(г) — газообразное состояние
гол. — голубой
гор. — горячий
дымящ. — дымящий
(ж) — жидкое состояние
желт. — желтый
жидк. — жидкий
зел. — зеленый
кат. — катализатор
кип. — кипящий, при кипячении
комн. — при комнатной температуре
конц. — концентрированный
кор. — коричневый
красн. — красный
насыщ. — насыщенный
н. у. — нормальные условия
оранж. — оранжевый
оч. разб. — очень разбавленный
(р) — в растворе
разб. — разбавленный
роз. — розовый
св. — светло-
сер. — серый
син. — синий
(т) — твердое состояние
т. — темно-
телесн. — телесный
фиол. — фиолетовый
хол. — холодный
черн. — черный
электрич. — электрический
ПР — произведение растворимости (верхний индекс — температура), рПР = – lg (ПР)
d^t — относительная плотность для твердого и жидкого состояния (верхний индекс — t, отсутствие индекса — при 18–25 °C) по воде (1 г/см^3, 4 °C)
$K_в$ — ионное произведение воды
$K_к$ — константа кислотности (при 25° C), $pK_к$ = – lg ($K_к$)
$K_н$ — ступенчатая константа нестойкости комплекса (при 25° C), $pK_н$ = – lg ($K_н$)
$K_о$ — константа основности (при 25° C), $pK_о$ = – lg ($K_о$)
$K_у$ — ступенчатая константа устойчивости комплекса (при 25° C)
K_c — константа равновесия, выраженная через молярные концентрации (при комнатной температуре), pK_c = – lg (K_c)
K_s — ионное произведение растворителя (верхний индекс — температура), pK_s = – lg (K_s)
k_s — массовый коэффициент растворимости (верхний индекс — температура), г/100 г воды
M_r — относительная молекулярная масса
p — избыточное давление
pH — водородный показатель, pH = – lg [H_3O^+]
$t_{кип}$ — температура кипения
$t_{пл}$ — температура плавления
$t_{субл}$ — температура сублимации (возгонки)
$t(\alpha\rightarrow\beta)$ — температура полиморфного перехода
v_s — объемный коэффициент растворимости газа (верхний индекс — температура), мл (н. у.)/100 г воды
$\beta_н$ — общая константа нестойкости комплекса (при 25° C), $p\beta_н$ = = – lg ($\beta_н$)
ρ — плотность газообразного состояния
τ — медленное протекание реакции

Часть I

ХИМИЯ s-ЭЛЕМЕНТОВ

ВОДОРОД

1. H_2 — ДИВОДОРОД

Легкий водород, дипротий. Природный водород содержит изотоп ^1H (протий) с примесью стабильного изотопа ^2H (дейтерий D, преобладает) и радиоактивного изотопа ^3H (тритий T, следы). Неметалл. Бесцветный трудносжижаемый газ. Очень мало растворяется в воде, лучше — в органических растворителях. Хемосорбируется металлами (Fe, Ni, Pt, Pd). Сильный восстановитель при повышенных температурах, реагирует с металлами, неметаллами, оксидами металлов. Особенно высока восстановительная способность у атомного водорода H^0, образующегося при термическом разложении молекулярного водорода H_2 или в результате реакций непосредственно в зоне проведения восстановительного процесса. Получение см. $5^{12, 14, 15, 17, 21}$, 36^{11}, 424^{13}, 484^{8}*.

$M_r = 2{,}016$; $d_{(т)} = 0{,}08667^{(-260)}$; $d_{(ж)} = 0{,}07108^{(-253)}$;

$\rho = 0{,}08988$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -259{,}19°$ C; $t_{кип} = -252{,}87°$ C;

$\nu_s = 2{,}15^{(0)}$, $1{,}82^{(20)}$, $1{,}60^{(60)}$.

1. $H_2 \rightleftarrows 2H^0$ (2000—3500° C).
2. $H_2 + F_2 = 2HF$ (от –250° C до комн.),
   $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ (сжигание, комн. — на свету)
   Элементарные акты: $Cl_2 = 2Cl^0$, $Cl^0 + H_2 = HCl + H^0$, $H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$.
   $H_2 + E_2 = 2HE$ (E = Br, I; 350–500° C, кат. Pt).
3. $2H_2 + O_2 = 2H_2O$ (550° C, сгорание на воздухе)
   Элементарные акты: $H_2 + O_2 = 2OH^0$, $OH^0 + H_2 = H_2O + H^0$, $H^0 + O_2 = OH^0 + O^0$, $O^0 + H_2 = OH^0 + H^0$.
4. $H_2 + S = H_2S$ (150—200° C),
   $3H_2 + N_2 = 2NH_3$ (500° C, *p*, кат. Fe).
5. $2H_2 + C$ (кокс) $= CH_4$ (600° C, *p*, кат. Pt),
   $H_2 + 2C$ (кокс) $= C_2H_2$ (1500—2000° C).
6. $H_2 + 2Na = 2NaH$ (300° C),
   $H_2 + Ca = CaH_2$ (500—700° C).
7. $4H_2 + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 3Fe + 4H_2O$ (выше 570° C).
8. $H_2 + Ag_2SO_4 = 2Ag + H_2SO_4$ (выше 200° C),

---

* Здесь и далее цифра в строке — номер рубрики, верхний индекс — номер уравнения реакции в этой рубрике.

$4H_2 + 2Na_2SO_4 = Na_2S + 4H_2O$ (550—600° С, кат. Fe_2O_3).

9. $3H_2 + 2BCl_3 = 2B + 6HCl$ (800—1200° С),
$H_2 + 2EuCl_3 = 2EuCl_2 + 2HCl$ (270° С).
10. $4H_2 + CO_2 = CH_4 + 2H_2O$ (200° С, кат. Cu_2O).
11. $H_2 + CaC_2 = Ca + C_2H_2$ (выше 2200° С).
12. $H_2 + 2C$ (кокс) $+ N_2 = 2HCN$ (выше 1800° С).
13. $H_2 + BaH_2 = Ba(H_2^-)_2$ (до 0° С, *p*).
14. $2H^0$(Zn, разб. HCl) $+ KNO_3 = KNO_2 + H_2O$,
$8H^0$(Al, конц. KOH) $+ KNO_3 = NH_3\uparrow + KOH + 2H_2O$ (кип.).
15. $2H^0$(Zn, разб. HCl) $+ EuCl_3 = 2EuCl_2 + 2HCl$,
$2H^0$(Al) + NaOH (конц.) $+ Ag_2S = 2Ag\downarrow + H_2O + NaHS$.
16. $2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) $+ C_2N_2 = 2HCN$.

2. D_2 — ДИДЕЙТЕРИЙ

Тяжелый водород. Бесцветный трудносжижаемый газ. Природный водород содержит 0,012—0,016% (масс.) D_2 (остальное — $^1H_2$ и следы T_2). В газовой смеси D_2 с $^1H_2$ изотопный обмен происходит при высоких температурах. Очень мало растворяется в обычной и тяжелой воде. Изотопный обмен с обычной водой проходит слабо. По химическим свойствам аналогичен H_2, но менее реакционноспособный. Получение см. 6[3, 4, 17].

$M_r = 4{,}028$; $d_{(ж)} = 0{,}17^{(-253)}$; $t_{пл} = -254{,}5°$ С; $t_{кип} = -249{,}49°$ С.

3. T_2 — ДИТРИТИЙ

Сверхтяжелый водород. Бесцветный газ. Радиоактивен (β-излучатель), период полураспада 12,34 года. По химическим свойствам аналогичен H_2. Образуется в атмосфере при бомбардировке ядер ^{14}N нейтронами космического излучения, следы его содержатся в природных водах. Получение — бомбардировка лития медленными нейтронами в ядерном реакторе.

$M_r = 6{,}032$; $t_{пл} = -252{,}52°$ С; $t_{кип} = -248{,}12°$ С.

4. HD — ДЕЙТЕРИОВОДОРОД

Бесцветный газ. Практически не растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен H_2. Получение см. 6[16].

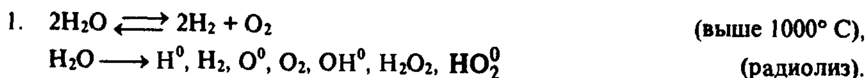
$M_r = 3{,}022$; $d_{(т)} = 0{,}146^{(-257)}$; ρ = 0,135 г/л (н. у.);
$t_{пл} = -256{,}5°$ С; $t_{кип} = -251{,}02°$ С.

5. H_2O — ВОДА

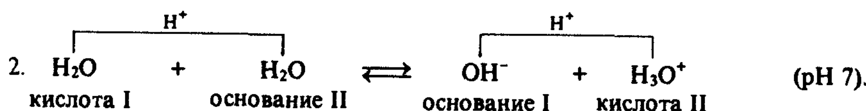
Бесцветная жидкость (в толстом слое — голубовато-зеленая, летучая; твердая вода (лед) легко возгоняется. По изотопному составу кислорода природная вода – в основном $H_2{}^{16}O$ с примесями $H_2{}^{18}O$ и $H_2{}^{17}O$, по изотопному составу водорода — в основном ^1H_2O с примесью HDO. Жидкая вода подвергается

автопротолизу (продукты H_3O^+ и OH^-); катион оксония H_3O^+ — самая сильная кислота и гидроксид-ион OH^- — самое сильное основание в водном растворе, а сама вода — самый слабый сопряженный протолит (в протонной теории кислот и оснований). Образует кристаллогидраты со многими веществами. Химически активна; реагирует с металлами, неметаллами, оксидами, гидролизует многие бинарные соединения и соли. Почти универсальный жидкий растворитель неорганических соединений. Для химических целей природную воду обычно подвергают очистке методом перегонки (дистиллированная вода). Специальными методами получают сверхчистую воду. См. также 1^3.

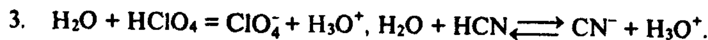
$M_r = 18{,}02$; $d_{лед} = 0{,}917^{(0)}$; $d_{(ж)} = 0{,}999841^{(0)}$, $0{,}998203^{(20)}$, $0{,}997044^{(25)}$, $0{,}97180^{(80)}$, $0{,}95835^{(100)}$; $d(H_2{}^{18}O) = 1{,}11^{(20)}$; $\rho = 0{,}8652$ г/л (н. у.), $0{,}5977$ г/л (p_0, 100° С); $t_{пл} = 0{,}00°$ С; $t_{кип} = 100{,}00°$ С; $t_{кип}(H_2{}^{18}O) = 100{,}13°$ С; $K_в^{25} = 1{,}008 \cdot 10^{-14}$.



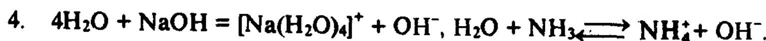
1. $2H_2O \rightleftarrows 2H_2 + O_2$ (выше 1000° С),
$H_2O \longrightarrow H^0, H_2, O^0, O_2, OH^0, H_2O_2, HO_2^0$ (радиолиз).



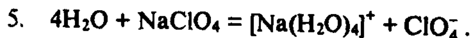
2. $H_2O + H_2O \rightleftarrows OH^- + H_3O^+$ (pH 7).



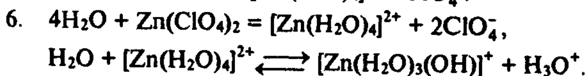
3. $H_2O + HClO_4 = ClO_4^- + H_3O^+$, $H_2O + HCN \rightleftarrows CN^- + H_3O^+$.



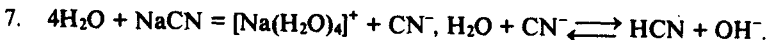
4. $4H_2O + NaOH = [Na(H_2O)_4]^+ + OH^-$, $H_2O + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$.



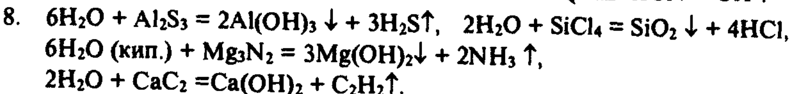
5. $4H_2O + NaClO_4 = [Na(H_2O)_4]^+ + ClO_4^-$.



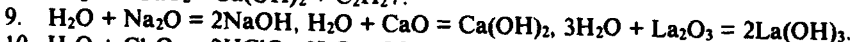
6. $4H_2O + Zn(ClO_4)_2 = [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2ClO_4^-$,
$H_2O + [Zn(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows [Zn(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$.



7. $4H_2O + NaCN = [Na(H_2O)_4]^+ + CN^-$, $H_2O + CN^- \rightleftarrows HCN + OH^-$.



8. $6H_2O + Al_2S_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$, $2H_2O + SiCl_4 = SiO_2\downarrow + 4HCl$,
$6H_2O$ (кип.) $+ Mg_3N_2 = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$,
$2H_2O + CaC_2 = Ca(OH)_2 + C_2H_2\uparrow$.



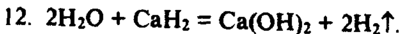
9. $H_2O + Na_2O = 2NaOH$, $H_2O + CaO = Ca(OH)_2$, $3H_2O + La_2O_3 = 2La(OH)_3$.



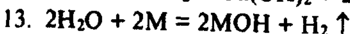
10. $H_2O + Cl_2O_7 = 2HClO_4$, $H_2O + SO_3 = H_2SO_4$, $6H_2O + P_4O_{10} = 4H_3PO_4$,



11. $nH_2O + Cl_2 = Cl_2 \cdot nH_2O$, $Cl_2 \cdot nH_2O \rightleftarrows HCl + HClO + (n-1)H_2O$.



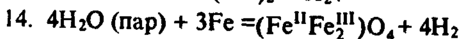
12. $2H_2O + CaH_2 = Ca(OH)_2 + 2H_2\uparrow$.



13. $2H_2O + 2M = 2MOH + H_2\uparrow$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs),



$2H_2O + M = M(OH)_2 + H_2\uparrow$ (M = Ca, Sr, Ba, Ra).



14. $4H_2O$ (пар) $+ 3Fe = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2$ (до 570° С).

15. $6H_2O$ (гор.) + $2NaOH$ (конц.) + $2Al = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.

16. $2H_2O + 2CrSO_4 \xrightarrow{t} H_2\uparrow + 2Cr(SO_4)OH$.

17. $H_2O + C$(кокс) $\rightleftarrows CO + H_2$ (800—1000° С),

$H_2O + CO \rightleftarrows CO_2 + H_2$ (выше 230° С, кат. Fe_2O_3).

18. $H_2O + F_2 = 2HF + O^0$ (комн., примесь O_3),

$H_2O + O^0 = H_2O_2$, $H_2O + O_3 = H_2O_2 + O_2$ (УФ-облучение).

19. $2H_2O$ (гор.) + $2XeF_2 \xrightarrow{t} O_2\uparrow + 2Xe\uparrow + 4HF$.

20. $2H_2O + 2Co_2(SO_4)_3 = 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$,

$2H_2O + 4KMnO_4 \xrightarrow{t} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$.

21. $2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод).

В нейтральном растворе (электролит Na_2SO_4):
(на катоде) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$,
(на аноде) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ (точнее, H_3O^+),
(в растворе) $OH^- + H^+ = H_2O$.

В кислом растворе (электролит H_2SO_4):
(на катоде) $2H^+$ (точнее, H_3O^+) + $2e^- = H_2\uparrow$,
(на аноде) $2H_2O - 4e^- = O_2\uparrow + 4H^+$ (точнее, H_3O^+).

В щелочном растворе (электролит KOH):
(на катоде) $2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$,
(на аноде) $4OH^- - 4e^- = O_2\uparrow + 2H_2O$.

6. D_2O — ОКСИД ДЕЙТЕРИЯ

Тяжелая вода. Бесцветная гигроскопичная жидкость; более вязкая, чем обычная вода H_2O. Автоионизирование протекает в меньшей степени, чем у H_2O. Неограниченно смешивается с обычной водой, изотопный обмен приводит к образованию полутяжелой воды HDO. Растворяющая способность ниже, чем у обыной воды. Химические свойства их одинаковы, но все реакции с участием D_2O и в D_2O как растворителе протекают медленнее, чем для H_2O. Содержится в природных водах (массовое отношение $D_2O : H_2O = 1 : 5500$). Получают при многократном электролизе природной воды (тяжелая вода накапливается в остатке электролита).

$M_r = 20{,}03$; $d_{(ж)} = 1{,}1071^{(11{,}6)}$, $1{,}1042^{(25)}$;

$t_{пл} = 3{,}813°$ С; $t_{кип} = 101{,}43°$ С.

1. $2D_2O \rightleftarrows D_3O^+ + OD^-$; $pK_s = 14{,}70$.
2. $D_2O + H_2O \rightleftarrows 2HDO$.
3. $2D_2O + 2Na = 2NaOD + D_2\uparrow$ (комн.).
4. D_2O (пар) + $Mg = MgO + D_2$ (выше 480° С).
5. $D_2O + 2C_6H_5C(O)E = (C_6H_5CO)_2O + 2DE$ (80—120° С, E = F, Cl).

6. $D_2O + HSO_3F = HDSO_4 + DF$ (50—70° C).
7. $2D_2O + SiCl_4 = SiO_2 + 4DCl$ (комн.).
8. $D_2O + PCl_5 = PCl_3O + 2DCl$, $4D_2O + PCl_5 = D_3PO_4 + 5DCl$.
9. $12D_2O + 4PBr_3 = 12DBr + 3D_3PO_4 + PD_3\uparrow$ (кип.).
10. $4D_2O + 3Br_2 + S = D_2SO_4 + 6DBr$.
11. $8D_2O + 2P$ (красн.) $+ 5I_2 = 10DI + 2D_3PO_4$ (кип.).
12. $6D_2O + Al_2S_3 = 2Al(OD)_3\downarrow + 3D_2S\uparrow$ (комн.).
13. D_2O (хол.) $+ SO_3 = D_2SO_4$, $2D_2O + SCl_2O_2 = D_2SO_4 + 2DCl$.
14. $6D_2O + Mg_3N_2 = 3Mg(OD)_2\downarrow + 2ND_3\uparrow$ (кип.).
15. $6D_2O + P_4O_{10} = 4D_3PO_4$ (95—100° C).
16. $4D_2O + Li[AlH_4] = LiOD + Al(OD)_3\downarrow + 4HD\uparrow$ (в эфире).
17. $2D_2O_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2D_2\uparrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) [см. также 5[21]].

7. T_2O — ОКСИД ТРИТИЯ

Сверхтяжелая вода. Бесцветная жидкость, более вязкая, чем D_2O и H_2O. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. Изотопный обмен с H_2O и D_2O приводит к образованию HTO и DTO. Растворяющая способность меиьше, чем у D_2O и H_2O. По химическим свойствам не отличается от H_2O и D_2O, но все реакции протекают медленнее. Следы T_2O содержатся в природных водах и атмосферной влаге. Получение — пропускание T_2 над раскаленным CuO.

$$M_r = 22{,}03; \qquad t_{пл} = 4{,}5° C.$$

ЭЛЕМЕНТЫ IA-ГРУППЫ

ЛИТИЙ

8. Li — ЛИТИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый. Самый легкий из металлов, мягкий, низкоплавкий. Реакционноспособный; на воздухе покрывается оксидно-нитридной пленкой. Воспламеняется при умеренном нагревании; окрашивает пламя газовой горелки в темно-красный цвет. Сильный восстановнтель; реагирует с водой, кислотами, неметаллами, аммиаком. Получение см. 9[1, 15], 10[4–6], 18[10, 12], 20[1].

$$M_r = 6{,}941; \qquad d = 0{,}534; \qquad t_{пл} = 180{,}5° C; \qquad t_{кип} = 1336{,}6° C.$$

1. $2Li + 2H_2O = 2LiOH + H_2\uparrow$.
2. $2Li + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + H_2\uparrow$.
3. $2Li + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2LiHSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $3Li + 4HNO_3$ (разб.) $= 3LiNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $2Li + H_2 = 2LiH$ (500—700° C).
6. $2Li + E_2 = 2LiE$ (комн., E = F, Cl, Br; выше 200° C, E = I).

7. $4Li + O_2 = 2Li_2O$ (выше 200° C, примесь Li_2O_2).
8. $2Li + S = Li_2S$ (выше 130° C).
9. $6Li + N_2$ (влажн.) $= 2Li_3N$ (комн.),
$6Li + N_2 = 2Li_3N$ (200—250° C, *p*).
10. $2Li + 2C = Li_2C_2$ (выше 200° C, вак.).
11. $4Li + Si = Li_4Si$ (600—700° C, примесь Li_2Si).
12. $2Li + 2NH_3 = 2LiNH_2 + H_2$ (220° C),
$2Li + NH_3 = Li_2NH + H_2$ (400° C).
13. $Li + 4NH_{3(ж)} = [Li(NH_3)_4]^0$ (син.) [–40° C],
$[Li(NH_3)_4]^0 + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Li(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

9. LiH — ГИДРИД ЛИТИЯ

Белый, легкий, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, неметаллами, оксидами неметаллов. Получение см. 8[5], 20[illegible].

$M_r = 7{,}95$; $d = 0{,}82$; $t_{пл} = 680°$ C.

1. $2LiH = 2Li + H_2$ (850° C или вак., 450° C).
2. $LiH + H_2O = LiOH + H_2\uparrow$.
3. $LiH + HCl$ (разб.) $= LiCl + H_2\uparrow$ (комн.).
4. $2LiH + O_2 = 2LiOH$ (выше 500° C).
5. $LiH + Cl_2 = LiCl + HCl$ (400—450° C).
6. $2LiH + 2S = Li_2S + H_2S$ (300—350° C).
7. $3LiH + N_2 = Li_3N + NH_3$ (500—600° C).
8. $2LiH + 4C$ (графит) $= Li_2C_2 + C_2H_2$ (400° C).
9. $2LiH + 2SO_2 = Li_2SO_4 + H_2S$ (200° C).
10. $LiH + CO_2 = Li(HCOO)$ [до 250° C, p].
11. $4LiH + 3SiO_2 = 2Li_2SiO_3 + Si + 2H_2$ (500° C).
12. $LiH + NH_3 = LiNH_2 + H_2$ (350° C).
13. $LiH + NH_{3(ж)} = LiNH_2\downarrow + H_2\uparrow$ (– 40° C).
14. $4LiH + AlCl_3 = Li[AlH_4] + 3LiCl\downarrow$ (в эфире).
15. $2LiH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Li$ (катод) $+ H_2\uparrow$ (анод).

10. Li₂O — ОКСИД ЛИТИЯ

Белый, гигроскопичный, тугоплавкий, при нагревании не разлагается. Проявляет свойства оснóвных оксидов, энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами, металлами, кислотными оксидами, поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 8[7], 12[1], 13[1, 3], 14[1].

$M_r = 29{,}88$; $d = 2{,}013$; $t_{пл} = 1453°$ C; $t_{кип} \approx 2600°$ C.

1. $Li_2O + H_2O = 2LiOH$.
2. $Li_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + H_2O$.
3. $Li_2O + H_2S = Li_2S + H_2O$ (900—1000° C).
4. $2Li_2O + Si = 4Li + SiO_2$ (1000° C).
5. $Li_2O + Mg = 2Li + MgO$ (выше 800° C).
6. $3Li_2O + 2Al = 6Li + Al_2O_3$ (выше 1000° C).
7. $Li_2O + CO_2 = Li_2CO_3$ (500—600° C).
8. $2Li_2O + SiO_2 = Li_4SiO_4$ (1000° C),
   $Li_2O + SiO_2 = Li_2SiO_3$ (1200—1300° C).

11. Li_2O_2 — ПЕРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Полностью гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Энергично поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 12^8.

$$M_r = 45,88; \quad d = 2,363.$$

1. $2Li_2O_2 = 2Li_2O + O_2$ (200—400° C).
2. $Li_2O_2 \cdot H_2O = Li_2O_2 + H_2O$ (выше 0° C).
3. $Li_2O_2 + 2H_2O$ (хол.) $= 2LiOH + H_2O_2$,
   $2Li_2O_2 + 2H_2O$(гор.) $= 4LiOH + O_2\uparrow$.
4. $Li_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2LiCl + H_2O_2$,
   $2Li_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Li_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $2Li_2O_2 + 2CO_2 = 2Li_2CO_3 + O_2$ (выше 200° C),
   $Li_2O_2 + CO = Li_2CO_3$ (40—70° C).

12. LiOH — ГИДРОКСИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается в атмосфере H_2. Хорошо растворяется в воде. Проявляет свойства оснóвных гидроксидов (щелочь), реагирует с кислотами, кислотными оксидами, поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 8^1, $9^{2,4}$, 10^1, 13^9, 16^6, 18^{11}.

$$M_r = 23,95; \quad d = 1,46; \quad t_{пл} = 471° C;$$
$$k_s = 12,8^{(20)}, \quad 15,3^{(80)}.$$

1. $2LiOH = Li_2O + H_2O$ (800—1000° C, в атмосфере H_2).
2. $LiOH \cdot H_2O = LiOH + H_2O$ (500° C, в атмосфере H_2).
3. $LiOH$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + OH^-$.
4. $LiOH + HCl$ (разб.) $= LiCl + H_2O$.
5. $2LiOH$ (конц.) $+ CO_2 = Li_2CO_3\downarrow + H_2O$ (комн.)
6. $4LiOH$ (разб.) $+ SiO_{2(т)} \rightleftarrows Li_4SiO_{4(р)} + 2H_2O$ (комн.).
7. $2LiOH$ (насыщ.) $+ SO_2 = Li_2SO_3 + H_2O$.
8. $2LiOH + H_2O + 2H_2O_2$ (гор.) $= Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (в этаноле),

$Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O = Li_2O_2 + H_2O_2 + 3H_2O$ (над P_4O_{10}, вак.).

9. $2LiOH$ (хол.) $+ Cl_2 = LiClO + LiCl + H_2O$,
$6LiOH$ (гор.) $+ 3Cl_2 = LiClO_3 + 5LiCl + 3H_2O$.

13. Li_2CO_3 — КАРБОНАТ ЛИТИЯ

Белый, при прокаливании разлагается выше температуры плавления. Умеренно растворяется в холодной аоде, меньше — в горячей. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами, металлами и неметаллами, их оксидами. Получение см. 10^7, 12^5, 16^4.

$$M_r = 73{,}89; \quad d = 2{,}11; \quad t_{пл} = 618° C;$$
$$k_s = 1{,}27^{(25)}, \quad 0{,}85^{(75)}.$$

1. $Li_2CO_3 = Li_2O + CO_2$ (730—1270° C).
2. $Li_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $Li_2CO_3 + C$ (кокс.) $= Li_2O + 2CO$ (800° C).
4. $Li_2CO_3 + Mg = 2Li + MgO + CO_2$ (500° C).
5. $Li_2CO_{3(т)} + H_2O + CO_2 \underset{кип.}{\overset{хол.}{\rightleftarrows}} 2LiHCO_{3(р)}$.
6. $2Li_2CO_3 + SiO_2 = Li_4SiO_4 + 2CO_2$ (800—1000° C).
7. $Li_2CO_3 + 4B(OH)_3 = Li_2B_4O_7 + CO_2 + 6H_2O$ (600° C).
8. $Li_2CO_3 + Al_2O_3 = 2LiAlO_2 + CO_2$ (800—900° C).
9. $Li_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2LiOH + CaCO_3$ (до 600° C).
10. $4Li_2CO_3 + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4Li_2CrO_4 + 4CO_2$ (600—700° C).

14. $LiNO_3$ — НИТРАТ ЛИТИЯ

Белый, весьма гигроскопичный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в аоде (гидролиза нет). Окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 8^4, 17^3, 19^4.

$$M_r = 68{,}95; \quad d = 2{,}38; \quad t_{пл} = 253{,}0° C;$$
$$k_s = 74{,}5^{(20)}, \quad 194{,}1^{(70)}.$$

1. $4LiNO_3 = 2Li_2O + 4NO_2 + O_2$ (475—650° C).
2. $LiNO_3 \cdot 3H_2O = LiNO_3 + 3H_2O$ (200° C, вак.).
3. $LiNO_3$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
4. $LiNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) $= LiNO_2 + H_2O$.
5. $LiNO_3 + Pb = LiNO_2 + PbO$ (400° C).

15. Li_3PO_4 — ОРТОФОСФАТ ЛИТИЯ

Литиофосфат. Белый, плавится без разложения. Плохо растворяется в воде, растворимость возрастает в присутствии гидрата аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. $18^{7,8}$.

$M_r = 115,79$; $d = 2,537$; $t_{пл} = 837° C$; $k_s = 0,03^{(20)}$.

1. $Li_3PO_4 \cdot 12H_2O = Li_3PO_4 + 12H_2O$ (120° C, вак.).
2. $Li_3PO_4 + 2HCl$ (конц.) $= LiH_2PO_4 + 2LiCl$.
3. $2Li_3PO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $= 2Li_2HPO_4 + Li_2SO_4$,
   $Li_3PO_4 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 3LiHSO_4 + H_3PO_4$.
4. $2Li_3PO_4 + 3CaCl_2$ (конц.) $= 6LiCl + Ca_3(PO_4)_2 \downarrow$.

16. Li_2SO_4 — СУЛЬФАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Вступает в реакции обмена. Получение см. 9^9, 19^6.

$M_r = 109,94$; $d = 2,221$; $t_{пл} = 859° C$; $k_s = 34,7^{(20)}$, $31,9^{(75)}$.

1. $Li_2SO_4 \cdot H_2O = Li_2SO_4 + H_2O$ (130—500° C).
2. Li_2SO_4 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Li(H_2O)_4]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
3. $Li_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= 2LiHSO_4$.
4. Li_2SO_4 (конц.) $+ Na_2CO_3 = Li_2CO_3 \downarrow + Na_2SO_4$ (кип.).
5. $Li_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4 \downarrow + 2LiCl$.
6. $Li_2SO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 \downarrow + 2LiOH$.
7. $Li_2SO_4 + Ba(N_3)_2 = 2LiN_3 + BaSO_4 \downarrow$.
8. $Li_2SO_4 + 4C$ (кокс) $= Li_2S + 4CO$ (800—900° C).
9. $Li_2SO_4 + 4H_2 = Li_2S + 4H_2O$ (600—700° C).

17. LiF — ФТОРИД ЛИТИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде; растворимость еще более понижается в горячей воде и в присутствии гидрата аммиака или фторида аммония. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, реагирует с гидроксидами и оксидами щелочноземельных металлов. Получение см. 8^6, 18^5.

$M_r = 25,94$; $d = 2,635$; $t_{пл} = 845,1° C$;

$t_{кип} = 1676° C$; $k_s = 0,27^{(18)}$, $0,135^{(35)}$.

1. $LiF_{(т)} + HF$ (конц.) $= Li(HF_2)_{(р)}$.
2. $LiF + H_2SO_4$ (конц.) $= LiHSO_4 + HF \uparrow$.
3. $LiF + HNO_3$ (конц.) $= LiNO_3 + HF \uparrow$.
4. $2LiF + CaO = Li_2O + CaF_2$ (600—700° C).
5. $2LiF + Ca(OH)_2$ (насыщ., гор.) $= 2LiOH + CaF_2 \downarrow$.

18. LiCl — ХЛОРИД ЛИТИЯ

Белый, расплывается на воздухе. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. $8^{2,6}$, $9^{3,5}$, 10^2, 12^4, 13^2, 16^5.

$M_r = 42{,}39$; $d = 2{,}068$; $t_{пл} = 610°$ C; $t_{кип} = 1380°$ C; $k_s = 84{,}5^{(25)}$, $112{,}3^{(80)}$.

1. $LiCl \cdot H_2O = LiCl + H_2O$ (выше 98° С).
2. $LiCl$ (разб.) $+ 4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + Cl^-$ (pH 7).
3. $2LiCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= Li_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $LiCl + LiHSO_4 = Li_2SO_4 + HCl$ (450—500° С).
5. $LiCl$ (конц.) $+ NH_4F$ (конц.) $= LiF\downarrow + NH_4Cl$.
6. $LiCl$ (хол.) $+ AgNO_2$ (иасыщ.) $= LiNO_2 + AgCl\downarrow$.
7. $3LiCl$ (конц.) $+ K_3PO_4 = Li_3PO_4\downarrow + 3KCl$.
8. $3LiCl$ (конц.) $+ Na_2HPO_4 + NaOH = Li_3PO_4\downarrow + H_2O + 3NaCl$.
9. $LiCl$ (конц.) $+ 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Li(NH_3)_4]Cl + 4H_2O$.
10. $2LiCl_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Li$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
11. $2LiCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2LiOH + H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2$ (анод).
12. $2LiCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2Li$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

19. Li_2S — СУЛЬФИД ЛИТИЯ

Светло-желтый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Восстановитель; во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха. Реагирует с кислотами, неметаллами. Получение см. 8^8, 9^6, 10^3, $16^{8,9}$.

$M_r = 45{,}95$; $d = 1{,}66$; $t_{пл} = 950°$ C.

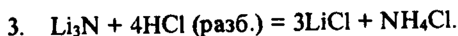
1. Li_2S (разб.) $+ 8H_2O = 2[Li(H_2O)_4]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
2. $Li_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2LiCl + H_2S\uparrow$.
3. $Li_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2LiHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
4. $Li_2S + 4HNO_3$ (конц.) $= 2LiNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. Li_2S (хол.) $+ H_2S$ (насыщ.) $= 2LiHS$.
6. $Li_2S + 2O_2 = Li_2SO_4$ (выше 300° С).
7. $2Li_2S + 2H_2O$ (хол.) $+ O_2 = S\downarrow + 4LiOH$.

20. Li_3N — НИТРИД ТРИЛИТИЯ

Темно-красный, плавится под избыточным давлением, разлагается при нагревании. Полностью гидролизуется в воде, разлагается кислотами. Получение см. 8^9, 9^7.

$M_r = 34{,}83$; $d = 1{,}28$; $t_{пл} = 813°$ C (p).

1. $2Li_3N = 6Li + N_2$ (300—500° С, вак.).
2. $Li_3N + 4H_2O$ (хол.) $= 3LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.


3. $Li_3N + 4HCl$ (разб.) $= 3LiCl + NH_4Cl$.

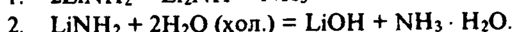

4. $Li_3N + 3H_2 = 3LiH + NH_3$ (300° С, примесь Li_2NH).

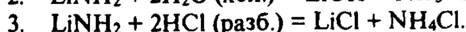
21. $LiNH_2$ — АМИД ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложения, разлагается при дальнейшем нагревании. Полностью гидролизуется водой. Реагирует с кислотами. Получение см. 8[12], 9[12, 13].

$$M_r = 22{,}96; \quad d = 1{,}178; \quad t_{пл} = 374° С.$$


1. $2LiNH_2 = Li_2NH + NH_3$ (400—500° С).


2. $LiNH_2 + 2H_2O$ (хол.) $= LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.

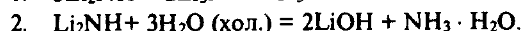

3. $LiNH_2 + 2HCl$ (разб.) $= LiCl + NH_4Cl$.

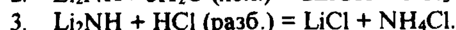
22. Li_2NH — ИМИД ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Полностью гидролизуется в воде. Реагирует с кислотами, водородом. Получение см. 8[12], 21[1].

$$M_r = 28{,}90; \quad d = 1{,}48.$$


1. $3Li_2NH = 2Li_3N + NH_3$ (выше 500° С).


2. $Li_2NH + 3H_2O$ (хол.) $= 2LiOH + NH_3 \cdot H_2O$.


3. $Li_2NH + HCl$ (разб.) $= LiCl + NH_4Cl$.


4. $Li_2NH + H_2 = LiNH_2 + LiH$ (250—350° С).

НАТРИЙ

23. Na — НАТРИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), легкий, очень мягкий, низкоплавкий. Темно-красный пар натрия состоит из атомов Na (преобладают) и молекул Na_2. В особых условиях образуется фиолетово-синий коллоидный раствор натрия в эфире. Химически растворяется в жидком NH_3 (синий раствор), расплаве NaOH. Весьма реакционноспособный; на воздухе покрывается оксидной пленкой (тускнеет), воспламеняется при умеренном нагревании. Устойчив в атмосфере аргона и азота. Сильный восстановитель; энергично реагирует с водой, кислотами, неметаллами. С азотом реагирует только при нагревании (в отличие от Li). С ртутью образует амальгаму; амальгама — сильный восстановитель, но (в отличие от чистого натрия) реакция с водой протекает спокойно. Не реагирует с эфиром, хорошо сохраняется под слоем бензина или керосина, легко суспендируется в кипящих инертных растворителях (толуол, ксилол, гептан, октан и др.). В инертной атмосфере расплавленный натрий быстро распределяется по поверхности некоторых твердых веществ (NaCl, Na_2CO_3, уголь, железо, Al_2O_3, SiC, ZrO_2), образуя серо-черные моноатомные покрытия. Окрашивает пламя газовой горелки в желтый цвет. Наиболее распространенный металл в морской воде. Получение см. 28[32], 29[11], 36[10, 11].

$M_r = 22,990$; $d_{(т)} = 0,968$; $d_{(ж)} = 0,927^{(98)}$;

$t_{пл} = 97,83°$ C; $t_{кип} = 886°$ C.

1. $2Na + 2H_2O = 2NaOH + H_2\uparrow$.
2. $2Na + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2\uparrow$.
3. $2Na + 2NaOH = 2Na_2O + H_2$ (600° C).
4. $2Na + H_2 = 2NaH$ (250—400° C, *p*).
5. $2Na + O_2$ (воздух) $= Na_2O_2$ (сжиганне, примесь Na_2O),
   $2Na + O_2 = Na_2O_2$ (250—400° C).
6. $4Na + O_2 + 2H_2O = 4NaOH$.
7. $2Na + E_2 = 2NaE$ (комн., E = F, Cl; 150—250° C, E = Br, I).
8. $2Na + E = Na_2E$ (выше 130° C, E = S, Se, Te),
   $2Na + nS = Na_2(S_n)$ [– 40° C, в жидк. NH_3, n = 1, 2, 4, 5].
9. $6Na + N_2 = 2Na_3N$ (100° C, электрич. разряд),
   $3Na + P$ (красн.) $= Na_3P$ (зел.) [200° C, в атмосфере Ar].
10. $2Na + 2C$ (графит) $= Na_2C_2$ (150—200° C).
11. $2Na + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2NaHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $Na + 4NH_{3(ж)} = [Na(NH_3)_4]$ (син.) [– 40° C],
    $[Na(NH_3)_4] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Na(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.
13. $2Na + 2NH_{3(г)} = 2NaNH_2 + H_2$ (350° C).
14. $2Na + B_2O_3 + 7H_2 = 2Na[BH_4] + 3H_2O$ (250—300° C).

24. NaH — ГИДРИД НАТРИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом. Получение см. 23^4, 820^1.

$M_r = 24,00$; $d = 1,364$; $t_{пл} = 638°$ C (*p*).

1. $2NaH = 2Na + H_2$ (430—500° C, вак.).
2. $NaH + H_2O = NaOH + H_2\uparrow$.
3. $NaH + HCl$ (разб.) $= NaCl + H_2\uparrow$.
4. $2NaH + O_2 = 2NaOH$ (выше 230° C).
5. $NaH + Cl_2 = NaCl + HCl$ (450—500° C),
   $2NaH + 2S = Na_2S + H_2S$ (350—400° C).
6. $2NaH + 4C$ (графит) $= Na_2C_2 + C_2H_2$ (350° C).
7. $NaH + CO_2 = Na(HCOO)$ [до 200° C, *p*].
8. $2NaH + 2SO_2 = Na_2SO_4 + H_2S$ (200—250° C).
9. $4NaH + AlCl_3 = Na[AlH_4] + 3NaCl$ (в эфире).
10. $2NaH + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 4NaOH + 3Fe$ (350—420° C).
11. $2NaH + TiCl_4 = Ti + 2NaCl + 2HCl$.
12. $NaH + NH_{3(г)} = NaNH_2 + H_2$ (350° C).

25. Na_2O — ОКСИД НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, тугоплавкий. Проявляет сильные оснóвные свойства; энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. $23^{3,5}$, $26^{1,10}$, 28^{15}, 29^{1}, 294^{8}, 303^{9}.

$M_r = 61{,}98$; $d = 2{,}36$; $t_{пл} = 1132°$ C (*p*).

1. $2Na_2O = Na_2O_2 + 2Na$ (выше 700° C).
2. $Na_2O + H_2O = 2NaOH$.
3. $Na_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2O$.
4. $Na_2O + CO_2 = Na_2CO_3$ (450—550° C).
5. $Na_2O + NO + NO_2 = 2NaNO_2$ (250° C).
6. $Na_2O + Al_2O_3 = 2NaAlO_2$ (1200° C).
7. $2Na_2O + O_2 = 2Na_2O_2$ (250—350° C, *p*).
8. $Na_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} NaNH_2 + NaOH$ (– 50° C).

26. Na_2O_2 — ПЕРОКСИД НАТРИЯ

Белый (иногда желтоватый из-за примеси NaO_2). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение $(Na^+)_2(O_2^{2-})$. Поглощает CO_2 из воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами. Энергично реагирует с кислородом, серой, натрием, моно- и диоксидом углерода. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 23^{5}, $25^{1,7}$, 28^{31}.

$M_r = 77{,}98$; $d = 2{,}60$; $t_{пл} = 596°$ C (*p*).

1. $2Na_2O_2 = 2Na_2O + O_2$ (400—675° C, вак.).
2. $Na_2O_2 + 8H_2O$ (влага) $= Na_2O_2 \cdot 8H_2O$ (0° C).
3. $Na_2O_2 + 2H_2O$ (хол.) $= H_2O_2 + 2NaOH$,
   $2Na_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= O_2\uparrow + 4NaOH$.
4. $Na_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NaCl + H_2O_2$.
5. $2Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Na_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
6. $Na_2O_2 + O_2 = 2NaO_2$ (450—500° C, *p*).
7. $2Na_2O_2 + S = Na_2SO_3 + Na_2O$ (100° C),
   $2Na_2O_2 + C$ (графит) $= Na_2CO_3 + Na_2O$ (100° C),
   $3Na_2O_2 + 2Al$ (порошок) $= 2NaAlO_2 + 2Na_2O$ (70—120° C).
8. $2Na_2O_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$, $Na_2O_2 + CO = Na_2CO_3$ (комн.).
9. $Na_2O_2 + MnO_2 = Na_2MnO_4$ (400—500° C).
10. $Na_2O_2 + 2Na = 2Na_2O$ (130—200° C, в атмосфере Ar).
11. $5Na_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 8H_2O +$
    $+ 5Na_2SO_4 + K_2SO_4$.
12. $Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2NaI = I_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$.

13. $3Na_2O_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6]$ (гор.) $= 2Na_2CrO_4 + 8NaOH + 2H_2O$.
14. $Na_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,
$Na_2O_2 + 2Fe(OH)_2$(суспензия) $= 2FeO(OH)\downarrow + 2NaOH$.

27. NaO_2 — НАДПЕРОКСИД НАТРИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления. Имеет ионное строение $(Na^+)(O_2^-)$. Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода. Сильный окислитель. Получение см. 26[6], 406[9].

$$M_r = 54{,}99; \qquad d = 2{,}21.$$

1. $NaO_2 \xrightarrow[-O_2]{100-270^\circ C} Na_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{400-675^\circ C,\ вак.} Na_2O$.
2. $2NaO_2 + H_2O$ (хол.) $= NaOH + NaHO_{2(р)} + O_2\uparrow$,
$2NaHO_{2(р)} \xrightarrow{\tau} 2NaOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4NaO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4NaOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2NaO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NaCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $4NaO_2 + 2CO_2 = 2Na_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).
6. $2NaO_2 + CO = Na_2CO_3 + O_2$ (100° C).
7. $4NaO_2 + 3C$(графит) $= 2Na_2CO_3 + CO_2$ (100° C).
8. $NaO_2 + Al$(порошок) $= NaAlO_2$ (100° C).

28. NaOH — ГИДРОКСИД НАТРИЯ

Едкий натр, каустическая сода, ка́устик. Белый, гигроскопичный, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (с высоким *экзо*-эффектом), создает в растворе сильнощелочную среду. Сильно снижает растворимость многих солей натрия в воде. Не растворяется в жидком аммиаке. Проявляет свойства осно́вных гидроксидов (относится к щелочам); нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами. Поглощает CO_2 из воздуха. Реагирует с неметаллами, металлами, амфотерными оксидами н гидроксидами. Получение см. 23[1, 6], 25[2], 29[8], 36[11].

$$M_r = 40{,}00; \qquad d = 2{,}130; \qquad t_{пл} = 321^\circ C;$$
$$t_{кип} = 1390^\circ C; \qquad k_s = 108{,}7^{(20)},\ 314^{(80)}.$$

1. $NaOH \cdot H_2O = NaOH + H_2O$ (100—400° C, вак.).
2. $NaOH$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + OH^-$.
3. $NaOH + HCl$(разб.) $= NaCl + H_2O$.
4. $2NaOH + H_2SO_4$(разб.) $= Na_2SO_4 + H_2O$,
$NaOH + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NaHSO_4 + H_2O$.
5. $NaOH + HNO_3$(разб.) $= NaNO_3 + H_2O$.
6. $NaOH$(разб.) $+ H_3PO_4$(конц.) $= NaH_2PO_4 + H_2O$,
$2NaOH$(разб.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= Na_2HPO_4 + 2H_2O$,
$3NaOH$(конц.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= Na_3PO_4 + 3H_2O$.

7. $NaOH + HF$(разб.) $= NaF + H_2O$, $NaOH + 2HF$(конц.) $= Na(HF_2) + H_2O$.
8. $NaOH$(конц.) $+ HCN = NaCN + H_2O$.
9. $6NaOH$(разб.) $+ 4F_2 = OF_2\uparrow + 6NaF + O_2\uparrow + 3H_2O$.
10. $2NaOH$(конц., хол.) $+ E_2 = NaEO + NaE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
$6NaOH$(конц., гор.) $+ 3E_2 = NaEO_3 + 5NaE + 3H_2O$.
11. $12NaOH$(конц., гор.) $+ 5Cl_2 + Br_2 = 2NaBrO_3 + 10NaCl + 6H_2O$.
12. $20NaOH$(разб., гор.) $+ 7Cl_2 + I_2 = 2Na_3H_2IO_6\downarrow + 14NaCl + 8H_2O$,
$24NaOH$(конц., хол.) $+ 7Cl_2 + I_2 = 2Na_5IO_6\downarrow + 14NaCl + 12H_2O$.
13. $6NaOH + 3Br_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) \xrightarrow{\tau} 6NaBr + N_2\uparrow + 8H_2O$ (комн.).
14. $2NaOH$(гор.) $+ I_2 + H_2O_2 = 2NaI + O_2\uparrow + 2H_2O$,
$2NaOH$(хол.) $+ I_2 + H_2S_{(г)} = 2NaI + S\downarrow + 2H_2O$.
15. $2NaOH + 2Na = 2Na_2O + H_2$ (600° C).
16. $4NaOH + 3Ca = 3CaO + Na_2O + 2Na + 2H_2$ (600° C).
17. $2(NaOH \cdot H_2O) + 2Al = 2NaAlO_2 + 3H_2$ (400—500° C),
$2NaOH$(конц.) $+ 6H_2O$(гор.) $+ 2Al = 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
18. $2NaOH$(конц.) $+ 2H_2O + Zn = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$.
19. $NaOH$(разб.) $+ EO_2 = NaHEO_3$ (E = C, S),
$2NaOH$(конц.) $+ EO_2 = Na_2EO_3 + H_2O$.
20. $4NaOH$(конц.) $+ SiO_2 \xrightarrow{\tau} Na_4SiO_4 + 2H_2O$,
$2NaOH + SiO_2 = Na_2SiO_3 + H_2O$ (900—1000° C).
21. $4NaOH + 6NO = 4NaNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
22. $2NaOH$(хол.) $+ NO + NO_2 = 2NaNO_2 + H_2O$,
$4NaOH$(гор.) $+ 4NO_2 + O_2 = 4NaNO_3 + 2H_2O$.
23. $2NaOH + Al_2O_3 = 2NaAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C),
$NaOH + Al(OH)_3 = NaAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
24. $2NaOH$(конц., гор.) $+ 3H_2O + Al_2O_3 = 2Na[Al(OH)_4]$,
$NaOH$(конц.) $+ Al(OH)_3 = Na[Al(OH)_4]$.
25. $2NaOH$(60%-й) $+ H_2O + ZnO = Na_2[Zn(OH)_4]$ (90° C),
$2NaOH$(конц.) $+ Zn(OH)_2 = Na_2[Zn(OH)_4]$ (комн.).
26. $NaOH$(конц.) $+ NH_4Cl$(конц.) $= NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).
27. $2NaOH$(разб.) $+ FeI_2 = 2NaI + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2),
$2NaOH$(разб.) $+ 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2NaNO_3$.
28. $3NaOH$(разб.) $+ AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
$4NaOH$(конц.) $+ AlCl_3 = Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$.
29. $2NaOH$(разб.) $+ ZnCl_2 = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
$4NaOH$(конц.) $+ ZnCl_2 = Na_2[Zn(OH)_4] + 2NaCl$.
30. $2NaOH$(разб., хол.) $+ Zn + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + Zn(OH)_2\downarrow$.
31. $2NaOH + 2H_2O + 3H_2O_2$(конц.) $= Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O\downarrow$ (0° C),
$Na_2O_2 \cdot 2H_2O_2 \cdot 4H_2O = Na_2O_2 + 2H_2O_2 + 4H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4).
32. $4NaOH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4Na$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2O$.

29. Na_2CO_3 — КАРБОНАТ НАТРИЯ

Сода (гидрат), сода кальцинированная, или стиральная (безводный). Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Реагирует с кислотами, неметаллами и их оксидами. Восстанавливается углеродом. Получение см. 26^8, 28^{19}, $30^{1,4}$, 32^7.

$M_r = 105{,}99$; $d = 2{,}539$; 1,446 (10-гидрат);

$t_{пл} = 851°$ C; $k_s = 21{,}8^{(20)}$, $45{,}1^{(80)}$.

1. $Na_2CO_3 = Na_2O + CO_2$ (выше 1000° C).
2. $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O = Na_2CO_3 + 10H_2O$ (100—120° C, вак.).
3. Na_2CO_3(разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Na_2CO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. Na_2CO_3(насыщ.) $+ H_2O + CO_2 = 2NaHCO_3\downarrow$ (30—40° C).
6. $Na_2CO_3 + 2HF$(разб.) $= 2NaF + H_2O + CO_2\uparrow$,
   $Na_2CO_3 + 4HF$(конц.) $= 2Na(HF_2) + CO_2\uparrow + H_2O$.
7. $3Na_2CO_3$(конц.) $+ 2H_3PO_4$(разб.) $= 2Na_3PO_4 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$ (кип.).
8. $Na_2CO_3 + M(OH)_2$(насыщ.) $= MCO_3\downarrow + 2NaOH$ (M = Ca, Sr, Ba).
9. $3Na_2CO_3 + 3H_2O$(гор.) $+ 2AlCl_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$.
10. Na_2CO_3(конц., гор.) $+ 3E_2 = 5NaE + NaEO_3 + 3CO_2\uparrow$ (E = Cl, Br, I).
11. $Na_2CO_3 + 2C$(кокс) $= 2Na + 3CO$ (900—1000° C).
12. $Na_2CO_3 + C$(кокс) $+ CaCN_2 = 2NaCN + CaCO_3$ (600—700° C).
13. Na_2CO_3(конц.) $+ SO_2 = Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$.

30. $NaHCO_3$ — ГИДРОКАРБОНАТ НАТРИЯ

Питьевая сода, соль Бу́льриха, нахколит. Белый, при слабом нагревании разлагается. Во влажном состоянии начинает разлагаться при комнатной температуре. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28^{19}, 29^5, 36^8.

$M_r = 84{,}01$; $d = 2{,}24$; $k_s = 9{,}59^{(20)}$, $20{,}2^{(80)}$.

1. $2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (250—300° C).
2. $NaHCO_3$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HCO_3^-$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7{,}63$.
3. $NaHCO_3 + HCl$(разб.) $= NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
4. $NaHCO_3 + NaOH$(конц.) $= Na_2CO_3 + H_2O$.
5. $6NaHCO_3$(конц.) $+ 3Cl_2 = NaClO_3 + 5NaCl + 6CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
6. $NaHCO_3 + SO_{2(г)} = NaHSO_3 + CO_2\uparrow$.

7. $NaHCO_3 + NaH_2PO_4 = Na_2HPO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$.
8. $4NaHCO_3 + 2CuSO_4 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

31. $NaNO_3$ — НИТРАТ НАТРИЯ

Натронная (чилийская) селитра, нитратин. Белый, гигроскопичный. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Практически не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 28[5, 22], 298[5, 15], 303[14].

$M_r = 84,99$; $d = 2,266$; $t_{пл} = 306,5°$ C; $k_s = 87,6^{(20)}$, $149^{(80)}$.

1. $2NaNO_3 = 2NaNO_2 + O_2$ (380—500° C; примеси Na_2O, NO_2).
2. $NaNO_3$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $NaNO_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= NaNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $NaNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) $= NH_3\uparrow + 2H_2O + NaOH$ (кип.).
4. $2NaNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (230—300° C).
5. $8NaNO_3 + 10Na = N_2 + 6Na_3NO_4$ (250° C, вак.),
   $NaNO_3 + Na_2O = Na_3NO_4$ (310—320° C).
6. $NaNO_3 + Pb = PbO + NaNO_2$ (выше 350° C).
7. $3NaNO_3 + 4NaOH + Cr_2O_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2H_2O$ (350—400° C).

32. Na_2SO_4 — СУЛЬФАТ НАТРИЯ

Тенардит; глауберова соль, или мирабилит (гидрат). Белый. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Вступает в реакции обмена. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 28[4], 33[5], 36[3], 39[6, 11].

$M_r = 142,04$; $d = 2,66$; $t_{пл} = 884°$ C;
$t_{кип} = 1430°$ C; $k_s = 19,2^{(20)}$, $43,3^{(80)}$.

1. $2(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)_{(ж)} = Na_2SO_4\downarrow + Na_2SO_4$(насыщ.) $+ 20H_2O$ (32,384° C).
2. Na_2SO_4(разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
3. $Na_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= 2NaHSO_{4(р)}$.
4. $Na_2SO_4 + SO_3 = Na_2S_2O_7$.
5. $Na_2SO_4 + 4H_2 = Na_2S + 4H_2O$ (550—600° C, кат. Fe_2O_3).
6. $Na_2SO_4 + 2F_2 = 2NaF + SO_2F_2 + O_2$ (100—150° C).
7. $Na_2SO_4 + 2C$(кокс) $+ CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS + CO_2$ (1000° C).
8. $Na_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2NaX$ ($X = Cl^-$, OH^-).

33. $NaHSO_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного про-

толиза иона HSO_4^-. Кристаллогидрат $NaHSO_4 \cdot H_2O$ имеет строение $Na^+H_3O^+SO_4^{2-}$. Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28^4, 32^3, 36^3, $424^{5,8,9}$.

$$M_r = 120{,}06; \quad d = 2{,}742,\ 2{,}103\ (\text{кр.}); \quad t_{пл} = 186°\ C;$$

$$k_s = 28{,}6^{(0)},\ 50^{(100)}.$$

1. $2NaHSO_4 = Na_2S_2O_7 + H_2O$ (250—320° C, вак.).
2. $NaHSO_4 \cdot H_2O = NaHSO_4 + H_2O$ (до 120° C, вак.),
   $2(NaHSO_4 \cdot H_2O) = Na_2S_2O_7 + 3H_2O$ (250° C).
3. $NaHSO_4(\text{конц.}) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HSO_4^-$,
   $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$ (разбавление).
4. $NaHSO_4 + NaOH(\text{конц.}) = Na_2SO_4 + H_2O$.
5. $NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$ (450—800° C).

34. NaF — ФТОРИД НАТРИЯ

Виллиомит. Белый, плавится без разложения. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по аниону), растворимость мало зависит от температуры. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 23^7, $28^{7,26}$, $237^{3,5}$.

$$M_r = 41{,}99; \quad d = 2{,}558; \quad t_{пл} = 997°\ C;$$

$$k_s = 4{,}28^{(20)},\ 4{,}69^{(80)}.$$

1. $NaF(\text{разб.}) + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + F^-$,
   $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
2. $NaF + HF(\text{конц.}) = Na(HF_2)$,
   $NaF + nHF_{(ж)} = NaF \cdot nHF\downarrow$, точнее $Na[F(HF)_n]$ ($n = 1 \div 4$).
3. $2NaF + H_2SO_4(\text{конц.}) = Na_2SO_4 + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $NaF + LiOH(\text{насыщ.}) = NaOH + LiF\downarrow$.
5. $2NaF(\text{конц.}) + H_2[SiF_6] = Na_2[SiF_6]\downarrow + 2HF$.
6. $3NaF(\text{конц.}) + AlF_3 = Na_3[AlF_6]\downarrow$.
7. $NaF_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Na\downarrow(\text{катод}) + F_2\uparrow(\text{анод})$.

35. Na(HF₂) — ГИДРОДИФТОРИД НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив в сухом воздухе. Умеренно растворяется в воде, анион частично разлагается и за счет протолиза HF создает кислотную среду. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, нейтрализуется щелочами. Получение см. 28^7; 29^6, 34^2.

$$M_r = 61{,}99; \quad d = 2{,}08; \quad k_s = 3{,}25^{(20)},\ 7{,}5^{(90)}.$$

1. $Na(HF_2) = NaF + HF$ (270—400° С).
2. $Na(HF_2)$(разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HF_2^-$,
$HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$, $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3,18$.
3. $2Na(HF_2) + H_2SO_4$(конц.) $= Na_2SO_4 + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $Na(HF_2) + NaOH$(конц.) $= 2NaF + H_2O$.
5. $Na(HF_2) + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= NaOH + H_2O + CaF_2\downarrow$.

36. NaCl — ХЛОРИД НАТРИЯ

Поваренная соль, галит. Белый, слабогигроскопичный, гигроскопичность резко повышается в присутствии естественных примесей, например солей магния. Плавится и кипит без разложения. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет); растворимость мало зависит от температуры, но сильно снижается в присутствии HCl, NaOH, хлоридов металлов. Растворяется в жидком аммиаке. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Главная составная часть природных залежей каменной соли, сильвинита, рапы соляных озер. Получение см. $23^{2,7}$, $28^{3,26}$, 29^{4}, 32^{8}.

$M_r = 58,44$; $d = 2,165$; $t_{пл} = 800,8°$ С;
$t_{кип} = 1465°$ С; $k_s = 35,9^{(20)}$, $38,1^{(80)}$.

1. $NaCl \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows NaCl$(насыщ.) $+ 2H_2O$ (до +0,15° С),
$NaCl \cdot 2H_2O = NaCl + 2H_2O$ (комн., в сухом воздухе).
2. $NaCl$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + Cl^-$ (pH 7).
3. $NaCl_{(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= NaHSO_4 + HCl\uparrow$ (до 50° С).
$2NaCl_{(т)} + H_2SO_4$(конц.) $= Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $NaCl + NaHSO_4 = Na_2SO_4 + HCl$ (450—800° С).
5. $2NaCl_{(т)} + 4H_2SO_4$(конц.) $+ PbO_2 = Cl_2\uparrow + Pb(HSO_4)_2 + 2NaHSO_4 + 2H_2O$ (комн.),
$2NaCl_{(т)} + 2H_2SO_4$(конц.) $+ MnO_2 = Cl_2\uparrow + MnSO_4 + Na_2SO_4 + 2H_2O$ (100° С).
6. $10NaCl_{(т)} + 8H_2SO_4$(конц., гор.) $+ 2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + 5Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.
7. $NaCl$(насыщ.) $+ AgNO_2$(насыщ.) $= NaNO_2 + AgCl\downarrow$,
$NaCl$(разб.) $+ AgNO_3 = NaNO_3 + AgCl\downarrow$.
8. $NaCl$(насыщ.) $+ H_2O + NH_3 + CO_2 = NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$.
9. $NaCl + AlCl_3 = Na[AlCl_4]$ (до 300° С).
10. $2NaCl_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Na$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод).
11. $2NaCl + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод) $+ 2NaOH$,
$2NaCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{электролиз} 2Na$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод).

37. NaBr — БРОМИД НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Восстановитель. Получение см. 23^7, 28^{13}, 38^6.

$M_r = 102{,}89$; $d = 3{,}211$; $t_{пл} = 755°$ C; $k_s = 90{,}8^{(20)}$, $118{,}3^{(80)}$.

1. $NaBr \cdot 2H_2O = NaBr + 2H_2O$ (выше 51° C, вак.).
2. $NaBr$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + Br^-$ (pH 7).
3. $2NaBr_{(т)} + H_2SO_4$(10—50%, хол.) $= Na_2SO_4 + 2HBr$,
   $2NaBr_{(т)} + 3H_2SO_4$(>50%-я, гор.) $= 2NaHSO_4 + Br_2 + SO_2 + 2H_2O$.
4. $2NaBr$(гор.) $+ Cl_2 = 2NaCl + Br_2\uparrow$.
5. $5NaBr + 3H_2SO_4$(разб.) $+ NaBrO_3 = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$,
   $2NaBr + 2H_2SO_4$(конц.) $+ MnO_2 = Br_2 + Na_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (кип.).
6. $NaBr + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$(катод) $+ NaBrO_3$ (анод).

38. NaI — ИОДИД НАТРИЯ

Белый, при хранении на свету желтеет из-за окисления. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Типичный восстановитель. Получение см. 23^7, $28^{14,27}$, 524^7.

$M_r = 149{,}90$; $d = 3{,}667$; $t_{пл} = 661°$ C; $k_s = 179{,}3^{(20)}$, $296^{(80)}$.

1. $2NaI = 2Na + I_2$ (выше 1400° C).
2. $NaI \cdot 2H_2O = NaI + 2H_2O$ (выше 68,9° C, вак.).
3. NaI(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + I^-$ (pH 7).
4. $8NaI_{(т)} + 9H_2SO_4$(конц.) $= 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8NaHSO_4$ (30—50° C),
   $2NaI_{(т)} + 4HNO_3$(конц.) $= I_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O +$
   $+ 2NaNO_3$ (кип., примесь HIO_3).
5. $6NaI + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4NaOH + 2Na[I(I)_2]$ (комн., на свету),
   $4NaI + 4HCl$(разб.) $+ O_2 = 2I_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (комн., на свету).
6. $2NaI$(хол.) $+ E_2 = 2NaE + I_2\downarrow$ (E = Cl, Br),
   NaI(гор.) $+ 3H_2O + 3Cl_2 = NaIO_3 + 6HCl$.
7. $NaI + 4NH_{3(ж)} = [Na(NH_3)_4]I\downarrow \rightleftarrows [Na(NH_3)_4]^+ + I^-$.
8. $2NaI + 3H_2SO_4$(конц.) $+ MnO_2 = 2NaHSO_4 + I_2\downarrow + 2H_2O$.
9. $NaI + 4NaOH + 4NaNO_3 = Na_5IO_6 + 4NaNO_2 + 2H_2O$ (300—330° C).
10. $NaI + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$(катод) $+ NaIO_3$ (анод).

39. Na₂S — СУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Безводный порошкообразный Na_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноактивный; во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 23^8, 32^5, 413^6.

$M_r = 78,05$; $d = 1,86$; $t_{пл} = 1180°$ C; $k_s = 18,6^{(20)}, 49,2^{(80)}$.

1. $Na_2S \cdot 9H_2O = Na_2S + 9H_2O$ (15—35° C; над конц. H_2SO_4, P_4O_{10}).
2. Na_2S(разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S^{2-}$,

   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1,09$.
3. $Na_2S + 2HCl$(разб.) = $2NaCl + H_2S\uparrow$.
4. $Na_2S + 3H_2SO_4$(конц.) = $2NaHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,

   $Na_2S + 4HNO_3$(конц.) = $2NaNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. $Na_2S_{(р)} \xrightarrow[-NaOH]{O_2\text{ (воздух), τ}}$ S(коллоид), $Na_2(S_n)$, Na_2SO_3S.
6. $Na_2S_{(т)} + 2O_2 = Na_2SO_4$ (выше 400° C).
7. $Na_2S + H_2S$(насыщ.) = $2NaHS$.
8. $Na_2S_{(р)} + (n-1)S = Na_2(S_n)$ [кип.],

   $Na_2S + S = Na_2(S_2)$ [600° C],

   $Na_2S + 3S = Na_2(S_4)$ [400° C],

   $Na_2S + 4S = Na_2(S_5)$ [200° C].
9. $Na_2S + CaCO_3 = Na_2CO_3 + CaS$ (1200° C).
10. Na_2S(разб.) + Na_2SO_3(разб.) + $I_2 = Na_2SO_3S + 2NaI$.
11. $Na_2S + 4H_2O_2$(конц.) = $Na_2SO_4 + 4H_2O$.

40. NaHS — ГИДРОСУЛЬФИД НАТРИЯ

Белый, в жидком состоянии — черный. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается в кипящем растворе. Нейтрализуется щелочами (в отличие от NH_4HS). Присоединяет серу. Типичный восстановитель, окисляется кислородом воздуха. Получение см. 23[11], 39[7], 413[6, 12, 22].

$M_r = 56,06$; $d = 1,79$; $t_{пл} = 350°$ C; $k_т = 75,5^{(20)}$.

1. $NaHS = Na_2S + H_2S$ (450—500° C).
2. $NaHS \cdot nH_2O\downarrow \rightleftarrows$ NaHS(насыщ.) + nH_2O (комн., $n \geq 3$).
3. NaHS(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + HS^-$,

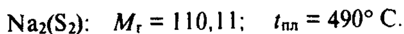
   $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; $pK_o = 7,02$.
4. $2NaHS_{(р)} = Na_2S + H_2S\uparrow$ (кип.).
5. $NaHS + HCl$(разб.) = $NaCl + H_2S\uparrow$,

   $NaHS + 3HNO_3$(конц.) = $S\downarrow + 2NO_2\uparrow + NaNO_3 + 2H_2O$.
6. NaHS + NaOH(конц.) = $Na_2S + H_2O$.
7. $2nNaHS_{(т)} + (n-1)O_2 = 2H_2O + (2n-4)NaOH + 2Na_2(S_n)$ [100—250° C].
8. NaHS(насыщ., гор.) + NaOH + $(n-1)S = Na_2(S_n) + H_2O$.

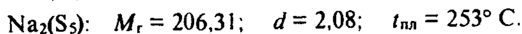
41. $Na_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) НАТРИЯ

Смесь $Na_2(S_n)$ [n = 2, 4, 5] имеет желто-бурую окраску, $Na_2(S_2)$ — желтого цвета. Все $Na_2(S_n)$ — весьма твердые, плавятся без разложения, расплавы –

коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании *n*. Хорошо растворяются в воде, гидролизуются (по аниону) значительно слабее, чем Na_2S. Водный раствор имеет желтую окраску. Окисляются на воздухе. Реагируют с кислотами, сильными восстановителями. Получение смеси $Na_2(S_n)$ см. 23[8], 39[8], индивидуальных $Na_2(S_n)$ — 39[8].


$Na_2(S_2)$: $M_r = 110{,}11$; $t_{пл} = 490°$ C.


$Na_2(S_4)$: $M_r = 174{,}24$; $d = 2{,}08$; $t_{пл} = 286°$ C.


$Na_2(S_5)$: $M_r = 206{,}31$; $d = 2{,}08$; $t_{пл} = 253°$ C.

1. $Na_2(S_n) = Na_2S + (n-1)S$ (выше 600° C).
2. $Na_2(S_n)$[разб.] $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ ($n = 4$); 8,30($n = 5$).
3. $Na_2(S_n) + 2HCl$(разб.) $= 2NaCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$ (комн.),
   $Na_2(S_n) + 2HCl$(конц.) $= 2NaCl + H_2S_n$ (– 15° C).
4. $2Na_2(S_n) + 2H_2O$(хол.) $+ O_2 = nS$(коллоид) $+ 4NaOH$ (на свету),
   $2Na_2(S_n)$(насыщ., гор.) $+ 3O_2 = 2Na_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$.
5. $Na_2(S_n) + H_2O + SO_2 = Na_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$ (комн.).
6. $Na_2(S_n) + SnS_2 = Na_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$,
   $3Na_2(S_n) + As_2S_3 = 2Na_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$.
7. $Na_2(S_n) + (n-1)Na[Sn(OH)_3] + 3(n-1)NaOH = nNa_2S + (n-1)Na_2[Sn(OH)_6]$.

42. $NaNH_2$ — АМИД НАТРИЯ

Белый. Плавится без разложения, легко возгоняется, при дальнейшем нагревании разлагается. На воздухе окисляется и желтеет (продукты неизвестны). Плохо растворяется в жидком аммиаке. Полностью гидролизуется в воде, реагирует с кислотами. Получение см. 23[13], 24[12], 294[5].


$M_r = 39{,}01$; $d = 1{,}39$; $t_{пл} = 210°$ C; $t_{кип} = 400°$ C.

1. $6NaNH_2 = 6Na + 4NH_3 + N_2$ (500—600° C).
2. $NaNH_2 + 2H_2O$(хол.) $= NaOH + NH_3 \cdot H_2O$,
   $NaNH_2 + H_2O$(гор.) $= NaOH + NH_3\uparrow$.
3. $NaNH_2 + 2HCl$(разб.) $= NaCl + NH_4Cl$.
4. $2NaNH_2 + 2HNO_3 = NaN_3 + NaNO_3 + 3H_2O$ (кип.).
5. $NaNH_2 + C$(кокс) $= NaCN + H_2$ (500—600° C).
6. $NaNH_2 + NH_4Cl = 2NH_3 + NaCl$ (– 40° C, в жидк. NH_3).

КАЛИЙ

43. K — КАЛИЙ

Щелочной металл. Серебристо-белый (в тонком слое — с фиолетовым оттенком), мягкий, низкоплавкий. Сине-зеленый пар калия состоит из атомов K (преобладают) и молекул K_2. Химически растворяется в жидком аммиаке

(темно-синий раствор), расплаве гидроксида калия. Чрезвычайно реакционно-способный, сильнейший восстановитель; реагирует с O_2 воздуха, водой (идет воспламенение выделяющегося H_2), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом. Практически не реагирует с азотом (в отличие от Li и Na). Хорошо сохраняется под слоем бензина или керосина. С ртутью образует амальгаму. Не сплавляется с Li, Mg, Zn, Cd, Al и Ga. Образует интерметаллиды с Na, Tl, Sn, Pb и Bi. Окрашивает пламя газовой горелки в фиолетовый цвет. Пятый по распространенности в природе металл. Получение см. 44[1], 49[25], 57[6, 7], 760[13], 761[22].

$$M_r = 39{,}098; \quad d_{(т)} = 0{,}8629; \quad d_{(ж)} = 0{,}83^{(64)};$$
$$t_{пл} = 63{,}51° C; \quad t_{кип} = 760° C.$$

1. $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2\uparrow$.
2. $2K + 2HCl(разб.) = 2KCl + H_2\uparrow$.
3. $8K + 6H_2SO_4(разб.) = 4K_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S),
   $21K + 26HNO_3(разб.) = 21KNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
4. $2K + 2KOH = 2K_2O + H_2$ (450° C).
5. $2K + H_2 = 2KH$ (200—350° C).
6. $K + O_2(воздух) = KO_2$ (сгорание, примесь K_2O_2),
   $K \xrightarrow{O_2} K_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2,\ \tau} KO_2\downarrow$ (– 50° C, в жидк. NH_3).
7. $4K + O_2 + 2H_2O = 4KOH$.
8. $2K + E_2 = 2KE$ (комн.; E = F, Cl, Br, I).
9. $2K + E = K_2E$ (100—200° C; E = S, Se, Te).
10. $3K + P(красн.) = K_3P(зел.)$ [200° C, в атмосфере Ar].
11. $2K + 2H_2S(насыщ.) = 2KHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $2K + 2NH_{3(г)} = 2KNH_2 + H_2$ (65—105° C).
13. $K + 6NH_{3(ж)} = [K(NH_3)_6]$ (т.-син.) [– 50° C],
    $[K(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [K(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.

44. KH — ГИДРИД КАЛИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 43[5].

$$M_r = 40{,}11; \quad d = 1{,}43; \quad t_{пл} \approx 400° C\ (p).$$

1. $2KH = 2K + H_2$ (400° C, вак.).
2. $KH + H_2O = KOH + H_2\uparrow$.
3. $KH + HCl(разб.) = KCl + H_2\uparrow$.
4. $2KH + O_2 = 2KOH$ (выше 200° C).
5. $KH + Cl_2 = KCl + HCl$ (400—450° C).
6. $KH + CO_2 = K(HCOO)$ [до 150° C, p].

7. $4KH + 3SiO_2 = 2K_2SiO_3 + Si + 2H_2$ (500° C).
8. $KH + NH_{3(г)} = KNH_2 + H_2$ (300° C).

45. K_2O — ОКСИД КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Проявляет оснóвные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными и амфотерными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 43^4, $47^{1,12}$, 49^{11}, 50^1.

$M_r = 94,20$; $d = 2,33$; $t_{пл} = 740°$ C (р).

1. $2K_2O = K_2O_2 + 2K$ (350—430° C).
2. $K_2O + H_2O = 2KOH$.
3. $K_2O + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + H_2O$.
4. $K_2O + CO_2 = K_2CO_3$ (400° C).
5. $K_2O + 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3$ (150—200° C).
6. $K_2O + Al_2O_3 = 2KAlO_2$ (1000° C).
7. $K_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} KNH_2\downarrow + KOH$ (– 50° C).

46. K_2O_2 — ПЕРОКСИД КАЛИЯ

Белый (с примесью KO_2 — светло-желтый). При нагревании на воздухе желтеет и разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение $(K^+)_2(O_2^{2-})$. Чувствителен к CO_2 воздуха. Полностью разлагается водой, кислотами, реагирует с металлами и неметаллами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 43^6, 47^1, 49^{24}.

$M_r = 110,19$; $d = 2,40$; $t_{пл} = 545°$ C (р).

1. $2K_2O_2 = 2K_2O + O_2$ (выше 500° C).
2. $K_2O_2 + 2H_2O$(хол.) $= 2KOH + H_2O_2$,
   $2K_2O_2 + 2H_2O$(гор.) $= 4KOH + O_2$.
3. $K_2O_2 + 2HCl$(разб., хол.) $= 2KCl + H_2O_2$.
4. $2K_2O_2 + 2H_2SO_4$(разб., гор.) $= 2K_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $K_2O_2 + O_2$(воздух) $= 2KO_2$ (комн.).
6. $2K_2O_2 + 2CO_2 = 2K_2CO_3 + O_2$, $K_2O_2 + CO = K_2CO_3$ (комн.).
7. $2K_2O_2 + C$(графит) $= K_2CO_3 + K_2O$ (100° C).
8. $5K_2O_2 + 8H_2SO_4$(разб.) $+ 2KMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 8H_2O$.

47. KO_2 — НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ

Оранжево-желтый, при иагреваиии разлагается, плавится под избыточным давлением. Имеет ионное строение $(K^+)(O_2^-)$. Реагирует с водой, кислотами, моно- и диоксидом углерода, озоном, калием, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 43^6.

$M_r = 71,10$; $d = 2,158$; $t_{пл} = 535°$ C (р).

1. $KO_2 \xrightarrow[-O_2]{290^\circ C,\ вак.} K_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{530^\circ C} K_2O$.

2. $2KO_2 + H_2O = KOH + KHO_{2(p)} + O_2\uparrow$ (0° C),

$2KHO_{2(p)} \xrightarrow{\tau} 2KOH + O_2\uparrow$ (комн.).

3. $4KO_2 + 2H_2O$(гор.) $= 4KOH + 3O_2\uparrow$.

4. $2KO_2 + 2HCl$(разб., хол.) $= 2KCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.

5. $2KO_2 + H_2SO_4$(безводн.) $= K_2SO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).

6. $KO_2 + O_3 = KO_3 + O_2$ (до 0° C, в жидк. CCl_2F_2).

7. $2KO_2 + S = K_2SO_4$ (130—140° C),

$2KO_2 + SO_2 = K_2SO_4 + O_2$ (100° C).

8. $4KO_2 + 3C$(графит) $= 2K_2CO_3 + CO_2$ (30° C).

9. $4KO_2 + 2CO_2$(влажн.) $= 2K_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).

10. $2KO_2 + CO = K_2CO_3 + O_2$ (50° C).

11. $2KO_2 + 2NO_2 = 2KNO_3 + O_2$ (70° C).

12. $KO_2 + 3K = 2K_2O$ (700° C, *p*).

13. $2KO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{\tau} 2KOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).

48. KO_3 — ОЗОНИД КАЛИЯ

Оранжево-красный. Устойчив на холоду, разлагается прн слабом нагревании. Имеет ионное строение $(K^+)(O_3^-)$. Хорошо растворяется в жндком аммиаке, частично реагирует с ним. Энергично реагирует с водой, кислотамн, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 47[6], 49[10].

$M_r = 87,10$; $d = 1,99$.

1. $2KO_3 = 2KO_2 + O_2$ (20—60° C).

2. $4KO_3 + 2H_2O = 4KOH + 5O_2\uparrow$ (примесь радикалов OH^0).

3. $4KO_3 + 4HCl$(разб., хол.) $= 4KCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,

$2KO_3 + 4HCl$(разб., гор.) $= 2KCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.

4. $4KO_3 + H_2O$(влага) $+ 3CO_2 = K_2CO_3 + 2KHCO_3 + 5O_2$ (комн.).

5. $6KO_3 + 5S = K_2SO_4 + 2K_2S_2O_7$ (50° C).

6. $KO_3 + NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + KNH_2$ (– 50° C).

49. KOH — ГИДРОКСИД КАЛИЯ

Едкое кали. Белый, весьма гнгроскопичный, плавится и кнпит без разложения. Хорошо растворяется в воде с снльным *экзо*-эффектом, создает сильнощелочную среду. Проявляет свойства оснóвных гидроксидов (относится к щелочам), нейтрализуется кислотами, реагнрует с оксидами неметаллов, амфотерными оксидамн и гидроксидамн. Энергично поглощает из воздуха влагу и CO_2. Реагирует с неметаллами, металламн. Получение см. 43[1,7], 50[10], 57[7].

$M_r = 56,11$; $d = 2,044$; $t_{пл} = 404^\circ C$;

$t_{кип}$ = 1324° C; k_s = 112,4$^{(20)}$, 162,5$^{(80)}$.

1. $KOH \cdot 2H_2O = KOH \cdot H_2O + H_2O$ (33—40° C, вак.),
   $KOH \cdot H_2O = KOH + H_2O$ (500° C, вак.).
2. KOH(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $KOH + HCl$(разб.) $= KCl + H_2O$, $KOH + HNO_3$(разб.) $= KNO_3 + H_2O$.
4. $2KOH + H_2SO_4$(разб.) $= K_2SO_4 + 2H_2O$,
   $KOH + H_2SO_4$(конц., хол.) $= KHSO_4 + H_2O$.
5. KOH(разб.) $+ H_3PO_4$(конц.) $= KH_2PO_4 + H_2O$,
   $2KOH$(разб.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= K_2HPO_4 + 2H_2O$.
   $3KOH$(конц.) $+ H_3PO_4$(разб.) $= K_3PO_4 + 3H_2O$.
6. KOH(разб.) $+ HF$(разб.) $= KF + H_2O$,
   KOH(конц.) $+ 2HF$(конц.) $= K(HF_2) + H_2O$.
7. KOH(конц.) $+ HCN = KCN + H_2O$.
8. $2KOH$(конц., хол.) $+ E_2 = KEO + KE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
   $6KOH$(конц., гор.) $+ 3E_2 = KEO_3 + 5KE + 3H_2O$.
9. $12KOH$(конц., гор.) $+ 5Cl_2 + Br_2 = 2KBrO_3 + 10KCl + 6H_2O$.
10. $4KOH + 4O_3 = 4KO_3 + O_2 + 2H_2O$ (до 20° C).
11. $2KOH + 2K = 2K_2O + H_2$ (400—450° C).
12. $2(KOH \cdot 2H_2O) + 2Al = 2KAlO_2 + 3H_2 + 2H_2O$ (400—500° C),
    $2KOH$(конц.) $+ 6H_2O$(гор.) $+ 2Al = 2K[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
13. $2KOH$(конц.) $+ EO_2 = K_2EO_3 + H_2O$ (E = C, S),
    $KOH + EO_2 = KHEO_3\downarrow$ (в этаноле).
14. $6KOH$(конц.) $+ 5SiO_2 = K_4SiO_{4(р)} + K_2Si_4O_9\downarrow + 3H_2O$.
15. $4KOH + 6NO = 4KNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (400° C).
16. $2KOH$(разб.) $+ 2NO_2 = KNO_2 + KNO_3 + H_2O$.
17. $2KOH$(хол.) $+ NO + NO_2 = 2KNO_2 + H_2O$,
    $4KOH$(гор.) $+ 4NO_2 + O_2 = 4KNO_3 + 2H_2O$.
18. $2KOH + Al_2O_3 = 2KAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C).
    $KOH + Al(OH)_3 = KAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
19. $2KOH$(конц., гор.) $+ 3H_2O + Al_2O_3 = 2K[Al(OH)_4]$,
    KOH(конц.) $+ Al(OH)_3 = K[Al(OH)_4]$.
20. KOH(конц.) $+ NH_4Cl$(конц.) $= KCl + NH_3\uparrow + H_2O$ (кнп.).
21. $2KOH + FeI_2 = 2KI + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2),
    $2KOH$(разб.) $+ 2AgNO_3 = Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3$.
22. $3KOH$(разб.) $+ AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3KCl$,
    $4KOH$(конц.) $+ AlCl_3 = K[Al(OH)_4] + 3KCl$.
23. $6KOH$(конц.) $+ 2H_2S + 4SO_2 = 3K_2SO_3S + 5H_2O$.
24. $KOH + (2—4)H_2O_2$(конц.) $\xrightarrow{\tau} K_2O_2 \cdot (2—4)H_2O_2\downarrow$ (0° C),
    $K_2O_2 \cdot (2–4)H_2O_2 \xrightarrow{\tau} K_2O_2 + (2–4)H_2O_2$ (над конц. H_2SO_4).
25. $4KOH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 4K$(катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2O$.

50. K_2CO_3 — КАРБОНАТ КАЛИЯ

Поташ. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Реагирует с кислотами, неметаллами, оксидами неметаллов. Вступает в реакции обмена. Получение см. $47^{8,10,14}$, 49^{13}, $51^{1,4}$, 53^{8}.

$$M_r = 138{,}20; \quad d = 2{,}428; \quad t_{пл} = 891°\,C;$$
$$k_s = 111{,}0^{(20)},\ 139{,}2^{(80)}.$$

1. $K_2CO_3 = K_2O + CO_2$ (выше 1200° C).
2. $K_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O = K_2CO_3 + 1{,}5H_2O$ (100—150° C, вак.).
3. K_2CO_3(разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $K_2CO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. K_2CO_3(насыщ.) + $2HClO_4$(конц., хол.) $= 2KClO_4\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
6. $3K_2CO_3$(конц.) + $2H_3PO_4$(разб.) $= 2K_3PO_4 + 3H_2O + 3CO_2\uparrow$.
7. $K_2CO_3 + 2HF$(разб.) $= 2KF + H_2O + CO_2\uparrow$,
   $K_2CO_3 + 4HF$(конц.) $= 2K(HF_2) + H_2O + CO_2\uparrow$.
8. $K_2CO_3 + H_2O + CO_2 = 2KHCO_3$ (30—40° C).
9. K_2CO_3(разб.)+ $H_2O + 2SO_2 = 2KHSO_3 + CO_2\uparrow$.
10. $K_2CO_3 + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= CaCO_3\downarrow + 2KOH$.
11. $3K_2CO_3$(конц., гор.) + $3E_2 = 5KE + KEO_3 + 3CO_2\uparrow$ (E = Cl, Br, I).
12. $3K_2CO_3 + 3H_2O$(гор.) + $2AlCl_3 = 2Al(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6KCl$.
13. $3K_2CO_3 + H_2O + 2FeBr_3 = 6KBr + 2FeO(OH)\downarrow + 3CO_2\uparrow$ (кип.)
14. $K_2CO_3 + BaS_2O_6 = K_2S_2O_6 + BaCO_3\downarrow$.
15. K_2CO_3 + C(кокс) + $CaCN_2 = 2KCN + CaCO_3$ (900° C).
16. $K_2CO_3 + C(NH_2)_2O = 2KOCN + 2H_2O$ (40 °C).

51. $KHCO_3$ — ГИДРОКАРБОНАТ КАЛИЯ

Кальцинит. Белый, при умеренном нагревании разлагается без плавления. Устойчив на воздухе. Имеет строение $(K^+)_2(HCO_3)_2^{2-}$. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 49^{13}, 50^{8}.

$$M_r = 100{,}11; \quad d = 2{,}17; \quad k_s = 33{,}3^{(20)},\ 68{,}3^{(70)}.$$

1. $2KHCO_3 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (100—400° C).
2. $KHCO_3$(разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HCO_3^-$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7{,}63$.
3. $KHCO_3 + HCl$(разб.) $= KCl + CO_2\uparrow + H_2O$.

4. $KHCO_3 + KOH$(конц.) = $K_2CO_3 + H_2O$.
5. $6KHCO_3$(конц.) + $3Cl_2 = KClO_3 + 5KCl\downarrow + 6CO_2\uparrow + 3H_2O$.
6. $KHCO_3 + SO_2 = KHSO_3 + CO_2\uparrow$.
7. $4KHCO_3 + 2CuSO_4 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2K_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

52. KNO_3 — НИТРАТ КАЛИЯ

Калийная (индийская) селитра. Белый. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 47[11], 49[3, 17], 304[7, 8].

$M_r = 101{,}10$; $d = 2{,}109$; $t_{пл} = 334{,}5°$ C; $k_s = 31{,}6^{(20)}, 168{,}8^{(80)}$.

1. $2KNO_3 = 2KNO_2 + O_2$ (400—520° C).
2. KNO_3(разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. KNO_3(насыщ.) + (1–2)HNO_3 (конц.) = $KNO_3 \cdot (1–2)HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $KNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) = $KNO_2 + H_2O$,
   $KNO_3 + 8H^0$(Al, конц. KOH) = $NH_3\uparrow + 2H_2O + KOH$ (кип.).
5. $2KNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = K_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (230—300° C).
6. $KNO_3 + H_2SO_4$(конц.) = $HNO_3\uparrow + KHSO_4$ (вак.).
7. $2KNO_3 + 3C$(графит) + $S = N_2 + 3CO_2 + K_2S$ (сгорание «черного пороха»).
8. $6KNO_3 + 10Al = 6KAlO_2 + 2Al_2O_3 + 3N_2$ (400° C).
9. $KNO_3 + Pb = KNO_2 + PbO$ (350—400° C),
   KNO_3(конц.) + Pb(губка) + $H_2O = KNO_2 + Pb(OH)_2\downarrow$.
10. $3KNO_3 + 2KOH + Fe = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (400—420° C).

53. K_2SO_4 — СУЛЬФАТ КАЛИЯ

Арканит. Белый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 47[7], 49[4], 54[1, 3, 4], 57[2], 60[6], 427[1].

$M_r = 174{,}26$; $d = 2{,}662$; $t_{пл} = 1074°$ C;
$t_{кип} > 2000°$ C; $k_s = 11{,}1^{(20)}, 21{,}4^{(80)}$.

1. K_2SO_4(разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $K_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$(конц.) = $2KHSO_4$.
3. $K_2SO_4 + SO_3 = K_2S_2O_7$.
4. $K_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2KX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
5. $K_2SO_4 + BaS_2O_6 = K_2S_2O_6 + BaSO_4\downarrow$.
6. $K_2SO_4 + 4H_2 = K_2S + 4H_2O$ (600° C, кат. Fe_2O_3).
7. $K_2SO_4 + 4C$(кокс) = $K_2S + 4CO$ (900° C).
8. $K_2SO_4 + Ca(OH)_2 + 2CO = K(HCOO) + CaSO_4$ (200° C, *p*),
   $2K(HCOO) + O_2 = K_2CO_3 + CO_2 + H_2O$ (700° C).

54. $KHSO_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Меркаллнт. Белый. Плавится без разложення, при дальнейшем нагреванин разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кнслотную среду за счет полного протолиза иона HSO_4^- .Кристаллогндратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Реагнрует с перокcндом водорода. Полученне см. 49[4], 53[2], 57[2].

$$M_r = 136{,}17; \quad d = 2{,}322; \quad t_{пл} = 218{,}6°\ C; \quad k_s = 51{,}4^{(20)},\ 121{,}6^{(100)}.$$

1. $2KHSO_4 = K_2SO_4 + H_2SO_4$ (240° C),
   $2KHSO_4 = K_2S_2O_7 + H_2O$ (320—340° C).
2. $KHSO_4$ (конц.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HSO_4^-$, $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$ (разбавленне водой).
3. $KHSO_4 + KOH$ (конц.) $= K_2SO_4 + H_2O$.
4. $KHSO_4 + KCl = K_2SO_4 + HCl$ (450—700° C).
5. $KHSO_4 + H_2O_2$ (конц.) $= KHSO_3(O_2) + H_2O$ (0° C).
6. $2KHSO_4 + TiO_2 = Ti(SO_4)O + K_2SO_4 + H_2O$ (300° C).
7. $6KHSO_4 + M_2O_3 = M_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ (300—500° C; M = Al, Cr).
8. $2KHSO_4$ (насыщ.) $\xrightarrow{электролиз}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $K_2S_2O_6(O_2)$ (анод) (0—7° C).

55. KF — ФТОРИД КАЛИЯ

Кароббнит. Белый, плавнтся без разложения. Хорошо растворяется в воде (гндролнз по аннону). Разлагается кислотами. Полученне см. 43[8], 49[6], 50[7], 56[1,7].

$$M_r = 58{,}10; \quad d = 2{,}48; \quad t_{пл} = 857°\ C;$$

$$k_s = 94{,}2^{(20)},\ 150{,}1^{(80)}.$$

1. $KF \cdot 2H_2O = KF + 2H_2O$ (350° C).
2. KF (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + F^-$,
   $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
3. KF + HF (конц.) $= K(HF_2)$,
   $KF + nHF_{(ж)} = KF \cdot nHF\downarrow$, точнее $K[F(HF)_n]$ ($n = 1 \div 4$).
4. $2KF + H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + 2HF\uparrow$ (кнп.).
5. KF + LiOH (насыщ.) $= KOH + LiF\downarrow$.
6. 2KF (конц.) $+ H_2[SiF_6] = K_2[SiF_6]\downarrow + 2HF$.
7. $KF + SO_{2(ж)} = KSO_2F$.
8. $KF_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2K\downarrow$ (катод) + $F_2\uparrow$ (анод).

56. $K(HF_2)$ — ГИДРОДИФТОРИД КАЛИЯ

Белый, устойчив в сухом воздухе и в вакууме. Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион частнчно разлагается и за счет протолиза HF создает кнслотную среду. Крнстал-

логидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, нейтрализуется щелочами. Получение см. 49^6, 50^7, 55^3.

$M_r = 78{,}10$; $d = 2{,}37$; $t_{пл} = 238{,}7°$ C; $k_s = 39{,}2^{(20)}$, $114^{(80)}$.

1. $K(HF_2) = KF + HF$ (310—400° C).
2. $K(HF_2)$ (разб.) + $6H_2O$ = $[K(H_2O)_6]^+ + HF_2^-$,
   $HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$, $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
3. $2K(HF_2) + H_2SO_4$ (конц.) = $K_2SO_4 + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $K(HF_2)$ + KOH (конц.) = $2KF + H_2O$.
5. $K(HF_2) + Ca(OH)_2$ (насыщ.) = $KOH + H_2O + CaF_2\downarrow$.
6. $K(HF_2) + H_2SO_4 + 2SO_3 = 2HSO_3F + KHSO_4$ (комн., в олеуме).
7. $K(HF_2)_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $F_2\uparrow$ (анод) + KF.

57. KCl — ХЛОРИД КАЛИЯ

Сильвнн. Белый, плавится и кипит без разложення. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогндратов не образует. Плохо растворяется в концентрнрованной хлороводородной кислоте, жидком аммиаке. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Главная составная часть (наравне с NaCl) природных залежей сильвинита. Получение см. $43^{2,8}$, $49^{3,20}$, 50^4, 53^4.

$M_r = 74{,}55$; $d = 1{,}984$; $t_{пл} = 770°$ C; $t_{кип} = 1430°$ C; $k_s = 34{,}4^{(20)}$, $51{,}1^{(80)}$.

1. KCl (разб.) + $6H_2O$ = $[K(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2KCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $K_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $KCl + KHSO_4 = K_2SO_4 + HCl$ (450—700° C).
4. $10KCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) + $2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 +$ $+ 8H_2O$.
5. KCl (конц.) + $NaClO_4$ (насыщ.) = $KClO_4\downarrow$ + NaCl (10° C).
6. $2KCl_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2K$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).
7. $2KCl + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 2KOH,
   $2KCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(иа Hg-катоде)}]{электролиз} 2K$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).
8. $KCl + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow$ (катод) + $KClO_3$ (анод) [40—60° C].

58. KBr — БРОМИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированной бромоводородной кислоте. Восстановнтель. Получение см. 43^8, 59^4, 512^1.

$M_r = 119{,}00$; $d = 2{,}75$; $t_{пл} = 734°$ C; $k_s = 65{,}2^{(20)}$, $94{,}6^{(80)}$.

1. KBr (разб.) + $6H_2O$ = $[K(H_2O)_6]^+ + Br^-$ (pH 7).

2. $2KBr_{(т)} + H_2SO_4$ (10—50%-я, хол.) $= K_2SO_4 + 2HBr$,
$2KBr_{(т)} + 3H_2SO_4$ (> 50%-я, гор.) $= 2KHSO_4 + Br_2\uparrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2\uparrow$ (кип.).
4. $5KBr + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ KBrO_3 = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$,
$2KBr + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ MnO_2 = Br_2 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 2H_2O$ (кип.).
5. $KBr + 3H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ KBrO_3$ (анод).

59. KI — ИОДИД КАЛИЯ

Белый, при хранении на свету желтеет. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Типичный восстановитель. Водный раствор KI химически растворяет иод за счет комплексообразования. Получение см. 43^8, 49^{21}, $525^{4,5}$.

$$M_r = 166{,}00; \quad d = 3{,}115; \quad t_{пл} = 681°\,C; \quad k_s = 144{,}5^{(20)},\ 190{,}7^{(80)}.$$

1. KI (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + I^-$ (pH 7).
2. $8KI_{(т)} + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8KHSO_4$ (30—50° C).
3. $KI + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4KOH + I_2\downarrow + K[I(I)_2]$ (комн., на свету),
$4KI + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 2I_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$ (комн., на свету).
4. $2KI + E_2 = 2KE + I_2\downarrow$ (E = Cl, Br).
5. $KI + 3H_2O + 3Cl_{2(г)} = HIO_3 + KCl + 5HCl$,
KI (конц.) + 6KOH (конц.) $+ 3Cl_{2(г)} = KIO_3\downarrow + 6KCl + 3H_2O$.
6. $KI_{(р)} + I_2 = K[I(I)_2]_{(р)}$ (желт.).
7. $10KI + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 6K_2SO_4$,
$6KI + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 7H_2O + 4K_2SO_4$.
8. $2KI + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2 = I_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2O$,
$2KI + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KNO_2 = 2K_2SO_4 + I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
9. $2KI + Fe_2(SO_4)_3 = I_2\downarrow + 2FeSO_4 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
10. $2KI + 2CuSO_4 + K_2SO_3 + H_2O = 2CuI\downarrow + 2K_2SO_4 + H_2SO_4$ (в темноте).
11. $KI + 3H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ KIO_3$ (анод).

60. K₂S — СУЛЬФИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчивый. Безводный порошкообразный K_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный; во влажном состоянии окисляется кислородом воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 43^9, $53^{6,7}$.

$$M_r = 110{,}26; \quad d = 1{,}74; \quad t_{пл} = 912°\,C.$$

1. $K_2S \cdot 5H_2O = K_2S + 5H_2O$ (150° C).
2. K_2S (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
$S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.

3. $K_2S + 2HCl$ (разб.) = $2KCl + H_2S\uparrow$.
4. $K_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) = $2KHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. $K_2S_{(р)} \xrightarrow[-KOH]{O_2\ (воздух),\ \tau}$ S (коллоид), $K_2(S_n)$, K_2SO_3S.
6. $K_2S_{(т)} + 2O_2 = K_2SO_4$ (выше 500° С).
7. $K_2S_{(р)} + (n-1)S = K_2(S_n)$ [кип.],
   $K_2S + S = K_2(S_2)$ [500° С],
   $K_2S + 2S = K_2(S_3)$ [кип. в этаноле],
   $K_2S + 3S = K_2(S_4)$ [250—300° С],
   $K_2S + 4S = K_2(S_5)$ [175—220° С].
8. $K_2S + H_2S$ (насыщ.) = 2KHS.

61. $K_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) КАЛИЯ

Смесь $K_2(S_n)$ ($n = 2 \div 6$) имеет желто-бурую окраску. Все $K_2(S_n)$ — весьма твердые, при плавлении образуют темно-коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании n. Хорошо растворяются в воде, гидролизуются (по аниону) значительно слабее, чем K_2S; раствор имеет желтую окраску. Окисляются на воздухе, разлагаются кислотами. Обладают окислительным действием. Получение смеси $K_2(S_n)$ см. $60^{5,7}$, индивидуальных $K_2(S_n)$ ($n = 2 \div 5$) — 60^7, $K_2(S_6)$ — 61^7.

$K_2(S_2)$:	$M_r = 142{,}33$;	$d = 1{,}973$;	$t_{пл} = 520°$ С.
$K_2(S_3)$:	$M_r = 174{,}39$;	$d = 2{,}102$;	$t_{пл} = 292°$ С.
$K_2(S_4)$:	$M_r = 206{,}46$;		$t_{пл} = 159°$ С.
$K_2(S_5)$:	$M_r = 238{,}53$;	$d = 2{,}128$;	$t_{пл} = 211°$ С.
$K_2(S_6)$:	$M_r = 270{,}59$;	$d = 2{,}02$;	$t_{пл} = 196°$ С.

1. $K_2(S_n) = K_2S + (n-1)S$ (выше 600° С).
2. $K_2(S_n)$ [разб.] + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ ($n = 4$), $8{,}30$ ($n = 5$).
3. $K_2(S_n) + 2HCl$ (разб.) = $2KCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$ (комн.),
   $K_2(S_n) + 2HCl$ (конц.) = $2KCl + H_2S_n$ (–15° С).
4. $2K_2(S_n) + 2H_2O$ (хол.) + $O_2 = nS$ (коллоид) + 4KOH (на свету),
   $2K_2(S_n)$ [насыщ., гор.] + $3O_2 = 2K_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$.
5. $K_2(S_n) + H_2O + SO_2 = K_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$ (комн.).
6. $K_2(S_n) + SnS_2 = K_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$,
   $3K_2(S_n) + As_2S_3 = 2K_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$.
7. $K_2(S_5) + S = K_2(S_6)$ [120—180° С].

62. KNH_2 — АМИД КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. На воздухе окисляется и желтеет (продукты неизвестны). Мало растворяется в

жидком аммиаке. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами. Получение см. 43^{12}, 44^{8}, 45^{7}.

$M_r = 55,12$; $t_{пл} = 338°$ C.

1. $6KNH_2 = 6K + 4NH_3 + N_2$ (600—700° C).
2. $KNH_2 + 2H_2O$ (хол.) $= KOH + NH_3 \cdot H_2O$,
   $KNH_2 + H_2O$ (гор.) $= KOH + NH_3\uparrow$.
3. $KNH_2 + 2HCl$ (разб.) $= KCl + NH_4Cl$.
4. $2KNH_2 + 2HNO_3 = KN_3 + KNO_3 + 3H_2O$ (кип.).
5. $KNH_2 + C$ (кокс) $= KCN + H_2$ (500—600° C).
6. $KNH_2 + NH_4Cl = 2NH_3 + KCl$ (–40° C, в жидк. NH_3).

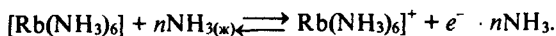
РУБИДИЙ

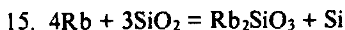
63. Rb — РУБИДИЙ

Щелочной металл. Белый, мягкий, весьма низкоплавкий. Пар рубидия окрашен в зеленовато-синий цвет. Химически растворяется в жидком NH_3 (темно-синий раствор), расплаве RbOH. Чрезвычайно реакционноспособный; сильнейший восстановитель. Энергично реагирует с O_2 воздуха, водой (идет воспламенение металла и выделяющегося водорода), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом. Не реагирует с азотом. Хорошо сохраняется лишь под слоем парафинового или вазелинового масла. С ртутью образует амальгаму. Окрашивает пламя газовой горелки в фиолетовый цвет. Получение см. 64^{1}, 65^{1}, 69^{6}, $73^{7,8}$.

$M_r = 85,468$; $d_{(т)} = 1,532$; $d_{(ж)} = 1,472^{(40)}$; $t_{пл} = 39,3°$ C; $t_{кип} = 696°$ C.

1. $2Rb + 2H_2O = 2RbOH + H_2\uparrow$.
2. $2Rb + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2\uparrow$.
3. $8Rb + 6H_2SO_4$ (разб., хол.) $= 4Rb_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S).
4. $21Rb + 26HNO_3$ (разб., хол.) $= 21RbNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
5. $2Rb + 2RbOH = 2Rb_2O + H_2$ (400° C).
6. $2Rb + H_2 = 2RbH$ (300—350° C, p).
7. $Rb + O_2$ (воздух) $= RbO_2$ (сгорание).
8. $4Rb + O_2 = 2Rb_2O$ (на холоду),
   $Rb \xrightarrow{O_2} Rb_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2,\ \tau} RbO_2\downarrow$ (–50° C, в жидк. NH_3).
9. $4Rb + O_2 + 2H_2O = 4RbOH$ (комн.).
10. $2Rb + E_2 = 2RbE$ (комн.; E = F, Cl, Br, I).
11. $2Rb + S = Rb_2S$ (100—130° C).
12. $2Rb + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2RbHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
13. $2Rb + 2NH_{3(г)} = 2RbNH_2 + H_2$ (40 – 60° C).
14. $Rb + 6NH_{3(ж)} = [Rb(NH_3)_6]$ (т.-син.) [–40° C],


$[Rb(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows Rb(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.


15. $4Rb + 3SiO_2 = Rb_2SiO_3 + Si$ (выше 300° С).

64. RbH — ГИДРИД РУБИДИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 63[6].

$M_r = 86{,}48$; $d = 2{,}59$; $t_{пл} \approx 400°$ С(p).

1. $2RbH = 2Rb + H_2$ (выше 200° С).
2. $RbH + H_2O = RbOH + H_2\uparrow$.
3. $RbH + HCl$ (разб.) $= RbCl + H_2\uparrow$.
4. $2RbH + O_2 = 2RbOH$ (выше 200° С).
5. $RbH + Cl_2 = RbCl + HCl$ (400° С),
   $2RbH + 2S = Rb_2S + H_2S$ (300—350° С).
6. $RbH + NH_{3(г)} = RbNH_2 + H_2$ (300° С).

65. Rb₂O — ОКСИД РУБИДИЯ

Желтовато-белый, при нагревании становится ярко-желтым. Летуч в вакууме. Чувствителен к свету (темнеет и разлагается). Устойчив в сухом чистом воздухе. Проявляет осно́вные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 63[5,8], 67[1], 70[1].

$M_r = 186{,}94$; $d = 3{,}72$; $t_{пл} = 505°$ С (p).

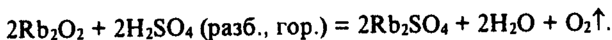
1. $2Rb_2O = Rb_2O_2 + 2Rb$ (400—550° С).
2. $Rb_2O + H_2O = 2RbOH$.
3. $Rb_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2O$.
4. $Rb_2O + CO_2$ (влажн.) $= Rb_2CO_3$, $Rb_2O + H_2O + 2CO_2 = 2RbHCO_3$ (комн.).
5. $Rb_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} RbNH_2\downarrow + RbOH$ (–50° С).

66. Rb₂O₂ — ПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Белый (с примесью RbO_2 — желтый). Термически устойчивый, плавится без разложения. Чрезвычайно чувствителен к O_2 и CO_2 воздуха. Имеет ионное строение $(Rb^+)_2\ (O_2^{2-})$. Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 63[8], 67[1].

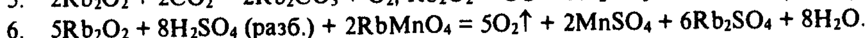
$M_r = 202{,}93$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 570°$ С; $t_{кип} = 1010°$ С (разл.).

1. $2Rb_2O_2 = 2Rb_2O + O_2$ (выше 1010° С).
2. $Rb_2O_2 + 2H_2O = 2RbOH + H_2O_2$ (0° С),
   $2Rb_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4RbOH + O_2\uparrow$.
3. $Rb_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2RbCl + H_2O_2$,


$2Rb_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Rb_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.


4. $Rb_2O_2 + O_2$ (воздух) $= 2RbO_2$ (комн.).

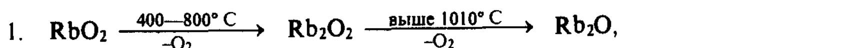

5. $2Rb_2O_2 + 2CO_2 = 2Rb_2CO_3 + O_2$, $Rb_2O_2 + CO = Rb_2CO_3$ (комн.).

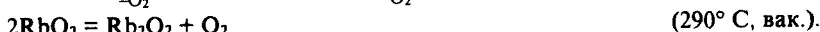

6. $5Rb_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2RbMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6Rb_2SO_4 + 8H_2O$.

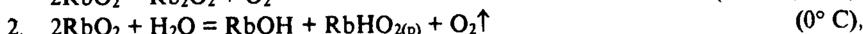
67. RbO_2 — НАДПЕРОКСИД РУБИДИЯ

Оранжево-желтый. При нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение (Rb^+) (O_2^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. $63^{7,8}$, 69^4.

$M_r = 117{,}47$; $d = 3{,}06$; $t_{пл} = 540°$ C (p).

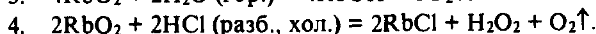

1. $RbO_2 \xrightarrow[-O_2]{400—800° C} Rb_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{выше\ 1010° C} Rb_2O$,


$2RbO_2 = Rb_2O_2 + O_2$ (290° C, вак.).

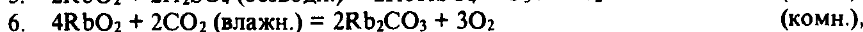

2. $2RbO_2 + H_2O = RbOH + RbHO_{2(p)} + O_2\uparrow$ (0° C),


$2RbHO_{2(p)} \xrightarrow{\tau} 2RbOH + O_2\uparrow$ (комн.).


3. $4RbO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4RbOH + 3O_2\uparrow$.

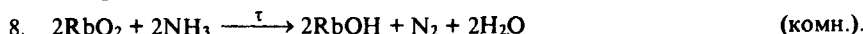

4. $2RbO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2RbCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.


5. $2RbO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2RbHSO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).


6. $4RbO_2 + 2CO_2$ (влажн.) $= 2Rb_2CO_3 + 3O_2$ (комн.),


$2RbO_2 + CO = Rb_2CO_3 + O_2$ (30—40° C).


7. $RbO_2 + O_3 = RbO_3 + O_2$ (комн.).


8. $2RbO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{\tau} 2RbOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).

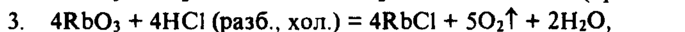
68. RbO_3 — ОЗОНИД РУБИДИЯ

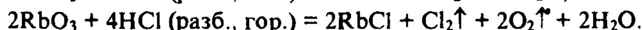
Оранжево-красный. Более устойчивый, чем KO_3, разлагается при нагревании. Имеет ионное строение (Rb^+) (O_3^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 67^7, 69^4.

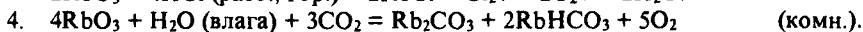
$M_r = 133{,}47$; $d = 2{,}75$.


1. $2RbO_3 = 2RbO_2 + O_2$ (60—90° C).


2. $4RbO_3 + 2H_2O = 4RbOH + 5O_2\uparrow$ (примесь радикалов OH^0).


3. $4RbO_3 + 4HCl$ (разб., хол.) $= 4RbCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,


$2RbO_3 + 4HCl$ (разб., гор.) $= 2RbCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.


4. $4RbO_3 + H_2O$ (влага) $+ 3CO_2 = Rb_2CO_3 + 2RbHCO_3 + 5O_2$ (комн.).


5. $6RbO_3 + 5S = Rb_2SO_4 + 2Rb_2S_2O_7$ (40—50° C).


6. $RbO_3 + NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + RbNH_2$ (–50° C).

69. RbOH — ГИДРОКСИД РУБИДИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения, летучий при сильном нагревании. Хорошо растворяется в воде с высоким *экзо*-эффектом, созда-

ет сильнощелочную среду. Проявляет свойства оснóвиых гидроксидов (относится к щелочам); нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами, кислородом, озоном. Получение см. $63^{1,9}$, $67^{2,3}$, 70^{7}, 72^{3}.

$$M_r = 102{,}48; \quad d = 3{,}203; \quad t_{пл} = 382°\ C; \quad k_s = 179^{(15)},\ 282^{(47)}.$$

1. $RbOH \cdot 2H_2O = RbOH \cdot H_2O + H_2O$ (47—54° С, вак.),
   $RbOH \cdot H_2O = RbOH + H_2O$ (300° С, в токе H_2).
2. $RbOH$ (разб.) $+ 6H_2O = [Rb(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $RbOH + HCl$ (разб.) $= RbCl + H_2O$,
   $2RbOH + H_2SO_4$ (разб.) $= Rb_2SO_4 + H_2O$,
   $RbOH + HNO_3$ (разб.) $= RbNO_3 + H_2O$.
4. $4RbOH_{(ж)} + 3O_2 = 4RbO_2 + 2H_2O$ (450° С),
   $4RbOH + 4O_3 = 4RbO_3 + O_2 + 2H_2O$ (20° С).
5. $2RbOH$ (конц.) $+ CO_2 = Rb_2CO_3 + H_2O$.
6. $RbOH_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}}$ 4Rb (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2O$.

70. Rb_2CO_3 — КАРБОНАТ РУБИДИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением CO_2. Чувствителен к влаге и CO_2 воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. $67^{6,9}$, 69^{5}.

$$M_r = 230{,}94; \quad t_{пл} = 873°\ C\ (p); \quad k_s = 223^{(20)},\ 301{,}1^{(50)}.$$

1. $Rb_2CO_3 = Rb_2O + CO_2$ (выше 900° С, вак.).
2. $Rb_2CO_3 \cdot 1{,}5H_2O = Rb_2CO_3 + 1{,}5H_2O$ (выше 190° С).
3. Rb_2CO_3 (разб.) $+ 12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Rb_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $Rb_2CO_3 + 2HClO_4$ (конц., хол.) $= 2RbClO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Rb_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{170-180°\ C}{\overset{20°\ C}{\rightleftarrows}} 2RbHCO_3$.
7. $Rb_2CO_3 + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= 2RbOH + CaCO_3\downarrow$.

71. $RbNO_3$ — НИТРАТ РУБИДИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 63^{4}, 69^{3}.

$$M_r = 147{,}47; \quad d = 3{,}11; \quad t_{пл} = 313°\ C; \quad k_s = 53{,}5^{(20)},\ 309^{(80)}.$$

1. $2RbNO_3 = 2RbNO_2 + O_2$ (540—880° С).

2. $RbNO_3$ (разб.) + $6H_2O$ = $[Rb(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $RbNO_3$ (насыщ.) + (1 – 2) HNO_3 (конц.) = $RbNO_3 \cdot (1-2)\ HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $RbNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) = $RbNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $RbNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) = $NH_3\uparrow + 2H_2O + RbOH$ (кип.).
5. $2RbNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Rb_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (300—350° C).
6. $RbNO_3 + Pb = RbNO_2 + PbO$ (400° C).

72. Rb_2SO_4 — СУЛЬФАТ РУБИДИЯ

Белый, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Получение см. 63^3, $73^{2,3}$, 74^6.

$M_r = 267{,}00$; $d = 3{,}613$; $t_{пл} = 1066°$ C; $t_{кип} \approx 1700°$ C; $k_s = 48{,}2^{(20)}, 75{,}0^{(80)}$.

1. Rb_2SO_4 (разб.) + $12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Rb_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $2RbHSO_4$.
3. $Rb_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2RbX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
4. $Rb_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2\{RbAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (квасцы).

73. RbCl — ХЛОРИД РУБИДИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет) и в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. $63^{2,10}$, 69^3, 70^4, 72^3.

$M_r = 120{,}92$; $d = 2{,}76$; $t_{пл} = 718°$ C;
$t_{кип} = 1395°$ C, $k_s = 91{,}1^{(20)}, 127{,}2^{(80)}$.

1. RbCl (разб.) + $6H_2O = [Rb(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2RbCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $Rb_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $RbCl + RbHSO_4 = Rb_2SO_4 + HCl$ (500—600° C).
4. $10RbCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) + $2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 +$
   $+ 5Rb_2SO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$.
5. $2RbCl + H_2[SnCl_6] = Rb_2[SnCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в этаноле).
6. $2RbCl + H_2[PtCl_6] = Rb_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
7. $2RbCl_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Rb$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).
8. $2RbCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 2RbOH,
   $2RbCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2Rb$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

74. Rb_2S — СУЛЬФИД РУБИДИЯ

Белый, плавится без разложения. Термически устойчивый. Безводный порошкообразный Rb_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде

(сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный, во влажном воздухе окисляется. Разлагается сильными кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 63^{11}, 64^{5}.

$M_r = 203{,}00$; $d = 2{,}912$; $t_{пл} = 530°$ C.

1. $Rb_2S \cdot 4H_2O = Rb_2S + 4H_2O$ (200° C, вак.).
2. Rb_2S (разб.) + $12H_2O = 2[Rb(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
3. $Rb_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2RbCl + H_2S\uparrow$.
4. $Rb_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2RbHSO_4 + SO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$.
5. $Rb_2S_{(р)} \xrightarrow[-RbOH]{O_2\text{ (воздух)}, \tau}$ S (коллоид), $Rb_2(S_n)$, Rb_2SO_3S.
6. $Rb_2S_{(т)} + 2O_2 = Rb_2SO_4$ (выше 500° C).
7. $Rb_2S_{(р)} + (n-1)S = Rb_2(S_n)$ (кип., n = 2, 3, 5).
8. $Rb_2S + H_2S$ (насыщ.) $= 2RbHS$.

ЦЕЗИЙ. ФРАНЦИЙ

75. Cs — ЦЕЗИЙ

Щелочной металл. Белый (на срезе — светло-желтый), мягкий, весьма низкоплавкий. Пар цезия окрашен в зеленовато-синий цвет. Химически растворяется в жидком аммиаке (темно-синий раствор), расплаве CsOH. Чрезвычайно реакционноспособный, сильнейший восстановитель, реагирует с кислородом воздуха, водой (идет воспламенение металла и выделяющегося водорода), разбавленными кислотами, неметаллами, аммиаком, сероводородом.

Не реагирует с азотом. Хорошо сохраняется только под слоем парафинового или вазелинового масла. С ртутью образует амальгаму. Окрашивает пламя газовой горелки в синий цвет. Получение см. 77^{1}, 81^{6}, 85^{9}.

$M_r = 132{,}905$; $d_{(т)} = 1{,}873$; $d_{(ж)} = 1{,}841^{(29)}$;
$t_{пл} = 28{,}7°$ C; $t_{кип} = 667{,}6°$ C.

1. $2Cs + 2H_2O = 2CsOH + H_2\uparrow$.
2. $2Cs + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2\uparrow$.
3. $8Cs + 6H_2SO_4$ (разб., хол.) $= 4Cs_2SO_4 + SO_2 + S\downarrow + 6H_2O$ (примесь H_2S),
   $21Cs + 26HNO_3$ (разб., хол.) $= 21CsNO_3 + NO\uparrow + N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 13H_2O$.
4. $2Cs + 2CsOH = 2Cs_2O + H_2\uparrow$ (300—350° C).
5. $2Cs + H_2 = 2CsH$ (300—350° C, p).
6. $Cs + O_2$ (воздух) $= CsO_2$ (сгорание).
7. $4Cs + O_2 = 2Cs_2O$ (на холоду),
   $Cs \xrightarrow{O_2} Cs_2O_2\downarrow \xrightarrow{O_2, \tau} CsO_2\downarrow$ (–50° C, в жидк. NH_3).
8. $4Cs + O_2 + 2H_2O = 4CsOH$.
9. $2Cs + E_2 = 2CsE$ (комн.; E = F, Cl, Br, I).

10. $2Cs + S = Cs_2S$ (100—130° C).
11. $2Cs + 2H_2S$ (насыщ.) $= 2CsHS\downarrow + H_2\uparrow$ (в бензоле).
12. $2Cs + 2NH_{3(г)} = 2CsNH_2 + H_2$ (30—45° C).
13. $Cs + 6NH_{3(ж)} = [Cs(NH_3)_6]$ (т.-син.) [–40° C],
$[Cs(NH_3)_6] + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Cs(NH_3)_6]^+ + e^- \cdot nNH_3$.
14. $4Cs + 3SiO_2 = 2Cs_2SiO_3 + Si$ (выше 300° C).

76. CsH — ГИДРИД ЦЕЗИЯ

Белый. При нагревании разлагается, под избыточным давлением H_2 плавится без разложения. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами, аммиаком, кислородом, хлором. Получение см. 75[5].

$M_r = 133,91$; $d = 3,41$; $t_{пл} \approx 400°$ C (*р*).

1. $2CsH = 2Cs + H_2$ (выше 200° C).
2. $CsH + H_2O = CsOH + H_2\uparrow$.
3. $CsH + HCl$ (разб.) $= CsCl + H_2\uparrow$.
4. $2CsH + O_2 = 2CsOH$ (выше 200° C).
5. $CsH + Cl_2 = CsCl + HCl$ (400° C),
$2CsH + 2S = Cs_2S + H_2S$ (300—350° C).
6. $CsH + NH_{3(г)} = CsNH_2 + H_2$ (350° C).

77. Cs_2O — ОКСИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-красный, при нагревании становится вначале темно-красным, затем черным. Летуч в вакууме. Чувствителен к свету (темнеет и разлагается). Устойчив в сухом чистом воздухе. Проявляет основные свойства, энергично реагирует с водой (образуется сильнощелочной раствор), кислотами, кислотными оксидами, жидким аммиаком. Получение см. 75[7], 79[1].

$M_r = 281,81$; $d = 4,68$; $t_{пл} \approx 490°$ C (*р*).

1. $2Cs_2O = Cs_2O_2 + 2Cs$ (300—500° C).
2. $Cs_2O + H_2O = 2CsOH$.
3. $Cs_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2O$.
4. $Cs_2O + CO_2$ (влажн.) $= Cs_2CO_3$, $Cs_2O + H_2O + 2CO_2 = 2CsHCO_3$ (комн.).
5. $Cs_2O + NH_{3(ж)} \xrightarrow{\tau} CsNH_2\downarrow + CsOH$ (–50° C).

78. Cs_2O_2 — ПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Белый (с примесью CsO_2 — желтый). Термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Чрезвычайно чувствителен к O_2 воздуха, поглощает влагу и CO_2. Полностью разлагается водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 75[7], 79[1].

$M_r = 297,81$; $d = 4,74$; $t_{пл} = 594°$ C.

1. $2Cs_2O_2 = 2Cs_2O + O_2$ (640—980° C).
2. $Cs_2O_2 + 2H_2O = 2CsOH + H_2O_2$ (0° C).
   $2Cs_2O_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4CsOH + O_2\uparrow$.
3. $Cs_2O_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2CsCl + H_2O_2$.
4. $2Cs_2O_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $= 2Cs_2SO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow$.
5. $Cs_2O_2 + O_2$ (воздух) $= 2CsO_2$ (комн.).
6. $2Cs_2O_2 + 2CO_2 = 2Cs_2CO_3 + O_2$, $Cs_2O_2 + CO = Cs_2CO_3$ (комн.).
7. $5Cs_2O_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2CsMnO_4 = 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + 6Cs_2SO_4 + 8H_2O$.

79. CsO_2 — НАДПЕРОКСИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается без плавления, плавится под избыточным давлением O_2. Имеет ионное строение (Cs^+) (O_2^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, озоном, моно- и диоксидом углерода, аммиаком. Очень сильный окислитель. Получение см. 75^7, 81^4.

$M_r = 164{,}90$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 515°$ C (p).

1. $CsO_2 \xrightarrow[-O_2]{400—640°\,C} Cs_2O_2 \xrightarrow[-O_2]{640—980°\,C} Cs_2O$.
2. $2CsO_2 + H_2O = CsOH + CsHO_{2(p)} + O_2\uparrow$ (0° C),
   $2CsHO_{2(p)} \xrightarrow{\tau} 2CsOH + O_2\uparrow$ (комн.).
3. $4CsO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= 4CsOH + 3O_2\uparrow$.
4. $2CsO_2 + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2CsCl + H_2O_2 + O_2\uparrow$.
5. $2CsO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2CsHSO_4 + O_3\uparrow + H_2O$ (комн.).
6. $CsO_2 + O_3 = CsO_3 + O_2$ (комн.).
7. $2CsO_2 + 2NH_3 \xrightarrow{\tau} 2CsOH + N_2 + 2H_2O$ (комн.).
8. $4CsO_2 + 2CO_2$ (влажн.) $= 2Cs_2CO_3 + 3O_2$ (комн.).
   $2CsO_2 + CO = Cs_2CO_3 + O_2$ (30—40° C).

80. CsO_3 — ОЗОНИД ЦЕЗИЯ

Оранжево-красный. Более устойчив, чем KO_3 и RbO_3, разлагается при умеренном нагревании. Имеет ионное строение (Cs^+) (O_3^-). Энергично реагирует с водой, кислотами, серой. Очень сильный окислитель. Получение см. 79^6, 81^4.

$M_r = 180{,}90$; $d = 3{,}19$.

1. $2CsO_3 = 2CsO_2 + O_2$ (70—100° C).
2. $4CsO_3 + 2H_2O = 4CsOH + 5O_2\uparrow$ (следы радикалов OH^0).
3. $4CsO_3 + 4HCl$ (разб., хол.) $= 4CsCl + 5O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2CsO_3 + 4HCl$ (разб., гор.) $= 2CsCl + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $4CsO_3 + H_2O$ (влага) $+ 3CO_2 = Cs_2CO_3 + 2CsHCO_3 + 5O_2$ (комн.).
5. $6CsO_3 + 5S = Cs_2SO_4 + 2Cs_2S_2O_7$ (30—40° C).
6. $CsO_3 + 2NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4O_3 + CsNH_2$ (–50° C).

81. CsOH — ГИДРОКСИД ЦЕЗИЯ

Белый, плавится без разложения, летучий. Хорошо растворим в воде с сильным *экзо*-эффектом, создает сильнощелочную среду. Проявляет оснóвные свойства (относится к щелочам), нейтрализуется кислотами, реагирует с кислотными оксидами, кислородом, озоном. Получение см. $75^{1,8}$, 77^{2}, 82^{7}, 84^{3}, 85^{9}.

$M_r = 149{,}91$; $d = 3{,}675$ (кр.); $t_{пл} = 346°$ C;
$k_s = 385{,}6^{(15)}$, $303^{(30)}$.

1. $CsOH \cdot H_2O = CsOH + H_2O$ (300° C, в токе H_2).
2. $CsOH$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + OH^-$.
3. $CsOH + HCl$ (разб.) $= CsCl + H_2O$,
   $2CsOH + H_2SO_4$ (разб.) $= Cs_2SO_4 + 2H_2O$,
   $CsOH + HNO_3$ (разб.) $= CsNO_3 + H_2O$.
4. $4CsOH_{(ж)} + 3O_2 = 4CsO_2 + 2H_2O$ (400° C),
   $4CsOH + 4O_3 = 4CsO_3 + O_2 + 2H_2O$ (20° C).
5. $2CsOH$ (конц.) $+ CO_2 = Cs_2CO_3 + H_2O$.
6. $4CsOH_{(ж)} \xrightarrow{электролиз} 4Cs$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2O$.

82. Cs_2CO_3 — КАРБОНАТ ЦЕЗИЯ

Белый, при прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением CO_2. Чувствителен к влаге и CO_2 воздуха. Очень хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 77^{4}, 81^{5}.

$M_r = 325{,}82$; $t_{пл} = 793°$ C (p); $k_s = 308{,}3^{(20)}$, $347^{(40)}$.

1. $Cs_2CO_3 = Cs_2O + CO_2$ (620—1000° C, вак.).
2. $Cs_2CO_3 \cdot 3{,}5H_2O = Cs_2CO_3 + 3{,}5H_2O$ (150—160° C).
3. Cs_2CO_3 (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}67$.
4. $Cs_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. Cs_2CO_3 (насыщ.) $+ 2HClO_4$ (конц., хол.) $= 2CsClO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Cs_2CO_3 + H_2O + CO_2 \underset{170-180° C}{\overset{20° C}{\rightleftarrows}} 2CsHCO_3$.
7. $Cs_2CO_3 + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= 2CsOH + CaCO_3\downarrow$.

83. $CsNO_3$ — НИТРАТ ЦЕЗИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде с *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Сильный окислитель при спекании. В растворе восстанавливается только атомным водородом. Получение см. 75^{3}, 81^{3}.

$M_r = 194{,}91$; $d = 3{,}685$; $t_{пл} = 414°$ C; $k_s = 23{,}0^{(20)}$, $134^{(80)}$

1. $2CsNO_3 = 2CsNO_2 + O_2$ (585—850° C).
2. $CsNO_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $CsNO_3$ (насыщ.) $+ (1-2)HNO_3$ (конц.) $= CsNO_3 \cdot (1-2)HNO_3\downarrow$ (комн.).
4. $CsNO_3 + 2H^0$(Zn, разб. HCl) $= CsNO_2 + H_2O$ (комн.),
   $CsNO_3 + 8H^0$ (Zn, конц. NaOH) $= NH_3\uparrow + 2H_2O + CsOH$ (кип.).
5. $2CsNO_3 + (NH_4)_2SO_4 = Cs_2SO_4 + 2N_2O + 4H_2O$ (350° C).
6. $CsNO_3 + Pb = CsNO_2 + PbO$ (400° C).

84. Cs_2SO_4 — СУЛЬФАТ ЦЕЗИЯ

Белый, летучий, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Получение см. 75[3], 81[3], 86[6].

$$M_r = 361{,}87; \quad d = 4{,}243; \quad t_{пл} = 1019°\ C;$$
$$k_s = 178{,}7^{(20)},\ 210{,}3^{(80)}.$$

1. Cs_2SO_4 (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Cs_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= 2CsHSO_4$.
3. $Cs_2SO_4 + BaX_2 = BaSO_4\downarrow + 2CsX$ ($X = Cl^-, OH^-$).
4. $Cs_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O = 2\{CsAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (квасцы).

85. CsCl — ХЛОРИД ЦЕЗИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 75[2,9], 81[3], 82[4], 84[3].

$$M_r = 168{,}36; \quad d = 3{,}988; \quad t_{пл} = 645°\ C;$$
$$t_{кип} = 1302°\ C; \quad k_s = 186{,}5^{(20)},\ 250^{(80)}.$$

1. $CsCl$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cs(H_2O)_6]^+ + Cl^-$ (pH 7).
2. $2CsCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= Cs_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $CsCl + CsHSO_4 = Cs_2SO_4 + HCl$ (550—700° C).
4. $10CsCl_{(т)} + 8H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ 2KMnO_{4(т)} = 5Cl_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$
   $+ 5Cs_2SO_4 + 8H_2O$.
5. $2CsCl + H_2[SnCl_6] = Cs_2[SnCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).
6. $3CsCl + 2H[SbCl_4] = Cs_3[Sb_2Cl_9]\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).
7. $2CsCl + H_2[PtCl_6] = Cs_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
8. $2CsCl_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cs$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).
9. $2CsCl + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 2CsOH$,
   $2CsCl_{(р)} \xrightarrow[\text{(на Hg-катоде)}]{\text{электролиз}} 2Cs$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

86. Cs_2S — СУЛЬФИД ЦЕЗИЯ

Белый, термически устойчивый. Безводный порошкообразный Cs_2S пирофорен в сухом воздухе. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Реакционноспособный, во влажном состоянии окисляется O_2 воздуха, присоединяет серу. Разлагается кислотами. Типичный восстановитель. Получение см. 75^{10}, 76^{5}.

$$M_r = 297{,}88.$$

1. $Cs_2S \cdot 4H_2O = Cs_2S + 4H_2O$ (150° С, вак.).
2. Cs_2S (разб.) + $12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1{,}09$.
3. $Cs_2S + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2S\uparrow$.
4. $Cs_2S + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2CsHSO_4 + S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Cs_2S_{(р)} \xrightarrow[-CsOH]{O_2\text{ (воздух)}, \tau}$ S (коллоид), $Cs_2(S_n)$, Cs_2SO_3S.
6. $Cs_2S_{(т)} + 2O_2 = Cs_2SO_4$ (выше 500° С).
7. $Cs_2S_{(р)} + (n-1)S = Cs_2(S_n)$ [кип.].
8. $Cs_2S + H_2S$ (насыщ.) $= 2CsHS$.

87. $Cs_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) ЦЕЗИЯ

Смесь $Cs_2(S_n)$ (n = 2, 3, 5, 6) имеет желто-бурую окраску. Все $Cs_2(S_n)$ — весьма твердые, плавятся без разложения, расплавы—темно-коричневые подвижные жидкости. Термическая устойчивость понижается при возрастании n. Хорошо растворяются в воде, в меньшей степени (по сравнению с Cs_2S) гидролизуются по аниону, раствор окрашен в темно-желтый цвет. Окисляются на воздухе, разлагаются кислотами. Обладают окислительным действием. Получение см. $86^{5,7}$.

$Cs_2(S_2)$:	$M_r = 329{,}94$;	$t_{пл} = 460°$ С.
$Cs_2(S_3)$:	$M_r = 362{,}01$;	$t_{пл} = 217°$ С.
$Cs_2(S_5)$:	$M_r = 426{,}14$;	$t_{пл} = 210°$ С.
$Cs_2(S_6)$:	$M_r = 458{,}21$;	$t_{пл} = 185°$ С.

1. $Cs_2(S_n) = Cs_2S + (n-1)S$ (выше 600° С).
2. $Cs_2(S_n)$ [разб.] $+ 12H_2O = 2[Cs(H_2O)_6]^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 8{,}30$ (n = 5).
3. $Cs_2(S_n) + 2HCl$ (разб.) $= 2CsCl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$ (комн.),
   $Cs_2(S_n) + 2HCl$ (конц.) $= 2CsCl + H_2S_n$ (–15° С).
4. $2Cs_2(S_n) + 2H_2O$ (хол.) $+ O_2 = 2nS$ (коллоид) + 4CsOH (на свету).

88. Fr — ФРАНЦИЙ

Щелочной металл. Белый, весьма легкоплавкий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{223}Fr (период полураспада 22 мин). Самый реакционноспо-

собный из всех металлов, по химическому поведению аналогичен цезию. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель, энергично реагирует с водой и кислотами, выделяя H_2. Катион Fr^+ в водном растворе бесцветен. В литосфере Земли образуется при радиоактивном распаде урана и актиния. Синтезирован бомбардировкой ядер урана протонами или ядер радия нейтронами. Выделены соединения $FrClO_4$ и $Fr_2[PtCl_6]$ методом соосаждения с соответствующими малорастворимыми солями Rb и Cs.

$M_r = 223,020$; $d = 2,3 \div 2,5$; $t_{пл} = 21°$ C; $t_{кип} = 660°$ C.

ЭЛЕМЕНТЫ IIA-ГРУППЫ

БЕРИЛЛИЙ

89. Be — БЕРИЛЛИЙ

Светло-серый, легкий, достаточно твердый, хрупкий металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и азотной кислотах. Восстановитель, реагирует с кипящей водой, разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, неметаллами, аммиаком, оксидами металлов. Получение см. 90[12], 95[9,10], 96[9].

$M_r = 9,012$; $d = 1,85$; $t_{пл} = 1287°$ C; $t_{кип} = 2507°$ C.

1. $2Be + 3H_2O = BeO\downarrow + Be(OH)_2\downarrow + 2H_2\uparrow$ (кип.).
2. $Be + 2HCl$ (разб.) $= BeCl_2 + H_2\uparrow$,
   $3Be + 8HNO_3$ (разб., гор.) $= 3Be(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $Be + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$,
   $Be + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2$ (400—500° C).
4. $2Be + O_2 = 2BeO$ (900° C, сгорание на воздухе).
5. $Be + E_2 = BeE_2$ (комн., E = F; 250° C, E = Cl; 480° C, E = Br, I).
6. $Be + S = BeS$ (1150° C),
   $3Be + N_2 = Be_3N_2$ (700—900° C),
   $2Be + C$ (графит) $= Be_2C$ (1700—1900° C, вак.).
7. $Be + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + H_2\uparrow$.
8. $3Be + 2NH_3 = Be_3N_2 + 3H_2$ (500—700° C).
9. $Be + C_2H_2 = BeC_2 + H_2$ (400—450° C).
10. $Be + MgO = BeO + Mg$ (1075° C).

90. BeO — ОКСИД БЕРИЛЛИЯ

Бромеллит. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий в токе O_2 и водяного пара. В прокаленном виде малореакционноспособный. Активно адсорбирует влагу воздуха. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами и щелочами, кислотными и оснóвными оксидами. Легко фторируется, восстанавливается магнием и углеродом. Получение см. 91[1], 92[1], 93[1], 94[1].

$M_r = 25{,}01$; $d = 3{,}015$; $t_{пл} = 2580°$ C; $t_{кип} = 4260°$ C.

1. $BeO + 2HCl$ (конц.) $= BeCl_2 + H_2O$,
   $BeO + H_2SO_4$ (конц.) $= BeSO_4\downarrow + H_2O$.
2. $BeO + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = Na_2[Be(OH)_4]$,
   $BeO + 2NaOH = Na_2BeO_2 + H_2O$ (250—300° C).
3. $BeO + 2Na_2O = Na_4BeO_3$ (500° C).
4. $BeO + 2HF_{(г)} = BeF_2 + H_2O$ (220° C),
   $BeO + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + H_2O$.
5. $BeO + 2NH_4(HF_2) = (NH_4)_2[BeF_4] + H_2O$ (100—200° C).
6. $2BeO + 2F_2 = 2BeF_2 + O_2$ (выше 400° C).
7. $2BeO + 3C$ (графит) $= Be_2C + 2CO$ (1800—1930° C).
8. $BeO + C$ (графит) $+ Cl_2 = BeCl_2 + CO$ (700—900° C).
9. $2BeO + CS_2 = 2BeS + CO_2$ (650—700° C).
10. $2BeO + SiO_2 = Be_2SiO_4$ (фенакит) (1500—1600° C).
11. $BeO + Al_2O_3 = (BeAl_2)O_4$ (хризоберилл) (1400° C).
12. $BeO + Mg = MgO + Be$ (700—800° C).

91. $Be(OH)_2$ — ГИДРОКСИД БЕРИЛЛИЯ

Бехоит. Белый, аморфный или кристаллический, при нагревании разлагается. В кристаллическом виде малореакционноспособный. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами, щелочами в растворе и при сплавлении. Легко образует фторо- и карбонатокомплексы. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 89[1], 94[5,6], 96[4,5].

$M_r = 43{,}03$; $d = 1{,}92$.

1. $Be(OH)_2 = BeO + H_2O$ (200—800° C).
2. $Be(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 21{,}10$.
   $Be(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Be(OH)_4]^{2-} + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 29{,}68$.
3. $Be(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= BeCl_2 + 2H_2O$.
4. $Be(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4]$,
   $Be(OH)_2 + 2NaOH = Na_2BeO_2 + 2H_2O$ (200—300° C).
5. $2Be(OH)_2 + CO_2 = Be_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Be(OH)_2 + 2HF$ (разб.) $= BeF_2 + 2H_2O$,
   $Be(OH)_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + 2H_2O$.

92. $BeCO_3$ — КАРБОНАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, при слабом нагревании разлагается без плавления. Не растворяется в холодной воде. Не переводится в раствор действием CO_2. Разлагается горячей

водой, кислотами, концентрированными щелочами, растворами карбонатов щелочных металлов и аммония. Получение см. 95[8].

$$M_r = 69{,}02.$$

1. $BeCO_3 = BeO + CO_2$ (выше 180° С).
2. $BeCO_3 \cdot 4H_2O = BeCO_3 + 4H_2O$ (100° С, вак.).
3. $2BeCO_3 + H_2O$ (гор.) $= Be_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$.
4. $BeCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= BeCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $BeCO_3 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $BeCO_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Be(OH)_4] + Na_2CO_3$.
7. $BeCO_{3(т)} + (NH_4)_2CO_3$ (конц.) $= (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]_{(р)}$.

93. $Be(NO_3)_2$ — НИТРАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. В чистой воде гидролизуется с образованием осадка осно́вных солей, в подкисленной воде хорошо растворяется (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 89[2], 94[7].

$$M_r = 133{,}02; \qquad k_s = 106{,}6^{(20)},\ 177{,}8^{(60)}.$$

1. $8Be(NO_3)_2 = 2[Be_4(NO_3)_6O] + 4NO_2 + O_2$ (125° С, вак.),
   $2Be(NO_3)_2 = 2BeO + 4NO_2 + O_2$ (выше 1000° С).
2. $24[Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O] = 6[Be_4(NO_3)_6O] + 8HNO_3 + 4NO + 3O_2 + 92H_2O$ (100° С).
3. $Be(NO_3)_2$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3),
   $[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
   $3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $Be(NO_3)_2 + H_2O$ (хол.) $= Be(NO_3)OH\downarrow + HNO_3$.
5. $Be(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$,
   $Be(NO_3)_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaNO_3$.
6. $Be(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$.
7. $3Be(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4$ (гор.) $= Be_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$.
8. $Be(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + Na_3PO_4 = Be(NH_4)PO_4\downarrow + 2NaNO_3$.

94. $BeSO_4$ — СУЛЬФАТ БЕРИЛЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной воде (гидролиз по катиону), не растворяется в концентрированной серной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 90[1], 95[4].

$$M_r = 105{,}07; \quad d = 2{,}443; \quad t_{пл} = 540°\ С; \quad k_s = 39{,}1^{(20)},\ 67{,}2^{(80)}.$$

1. $BeSO_4 = BeO + SO_3$ (547—600° С).

2. $BeSO_4 \cdot 4H_2O = BeSO_4 + 4H_2O$ (220—400° C).
3. $BeSO_4$ (разб.) $+ 4H_2O = [Be(H_2O)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4),
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
$3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $BeSO_4 + 2H_2O = Be_2SO_4(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$ (кип.).
5. $BeSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
$BeSO_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + Na_2SO_4$.
6. $BeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $BeSO_4 + Ba(NO_3)_2 = Be(NO_3)_2 + BaSO_4\downarrow$.

95. BeF_2 — ФТОРИД БЕРИЛЛИЯ

Белый, тугоплавкий, заметно летучий, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается в кипящей воде и концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, фторидами щелочных металлов и аммония. Восстанавливается магнием и электролитически. Получение см. 89^5, $90^{4,6}$, 98^1.

$M_r = 47{,}01$; $d = 1{,}986$; $t_{пл} = 803°$ C; $t_{кип} = 1175°$ C; $k_s = 84{,}6^{(25)}$.

1. $BeF_2 \cdot H_2O = BeF_2 + H_2O$ (140—160° C, в токе HF).
2. BeF_2 (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 2F^-$,
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}70$,
$[Be(H_2O)_4]^{2+} + F^- \rightleftarrows [Be(H_2O)_3F]^+ + H_2O$; $\lg K_у = 6{,}00$.
3. $BeF_2 + 2H_2O = Be(OH)_2\downarrow + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $BeF_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= BeSO_4\downarrow + 2HF\uparrow$.
5. $BeF_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaF$,
$BeF_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaF$.
6. $BeF_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4F$.
7. $BeF_2 + 2MF$ (конц.) $= M_2[BeF_4]$ ($M = H^+, K^+, NH_4^+$),
$BeF_2 + 2NaF$ (конц.) $= Na_2[BeF_4]\downarrow$.
8. $BeF_2 + Na_2CO_3 = BeCO_3\downarrow + 2NaF$ (комн., насыщение CO_2).
9. $BeF_2 + Mg = Be + MgF_2$ (700—750° C).
10. $BeF_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз} Be\downarrow$ (катод) $+ F_2\uparrow$ (анод).

96. $BeCl_2$ — ХЛОРИД БЕРИЛЛИЯ

Белый с зеленоватым оттеиком, легкоплавкий, низкокипящий. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону). В горячей воде образует осадок оснóвной соли. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается электролитически. Получение см. 89^5, 90^8.

$M_r = 79{,}92$; $d = 1{,}90$; $t_{пл} = 415°$ C; $t_{кип} = 550°$ C; $k_s = 72{,}8^{(20)}, 77{,}0^{(30)}$.

1. $BeCl_2 \cdot 4H_2O = BeCl(OH) + HCl + 3H_2O$ (выше 176° С).
2. $BeCl_2 + H_2O$ (гор.) $= BeCl(OH)\downarrow + HCl$,
   $3BeCl_2$ (конц.) $+ 6H_2O \rightleftarrows 2[Be(H_2O)_3Cl]^+ + [BeCl_4]^{2-}$ (в конц. HCl).
3. $BeCl_2$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Be(H_2O)_4]^{2+} + 4Cl^-$ (в разб. HCl),
   $[Be(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O$; $pK_к = 5,70$,
   $3[Be(H_2O)_3(OH)]^+ \rightleftarrows [Be_3(H_2O)_6(OH)_3]^{3+} + 3H_2O$.
4. $BeCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Be(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
   $BeCl_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Be(OH)_4] + 2NaCl$.
5. $BeCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Be(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
6. $BeCl_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[BeF_4] + 2HCl$.
7. $BeCl_2 + 4NaF$ (конц.) $= Na_2[BeF_4]\downarrow + 2NaCl$.
8. $BeCl_2 + 2LiH = BeH_2\downarrow + 2LiCl\downarrow$ (в эфире).
9. $BeCl_{2(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Be\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

97. Be_2C — КАРБИД ДИБЕРИЛЛИЯ

Желтовато-красный, очень твердый, при плавлении разлагается. Медленно гидролизуется во влажиом воздухе, быстро — в горячей воде. Реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе, восстанавливается водородом, легко галогенируется. Получение см. 89^6, 90^7.

$M_r = 30,04$; $d = 1,90$; $t_{пл} = 2150°$ С (разл.).

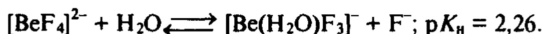
1. $Be_2C = 2Be + C$ (графит) [выше 2150° С].
2. $Be_2C + 4H_2O$ (гор.) $= 2Be(OH)_2\downarrow + CH_4\uparrow$.
3. $Be_2C + 4HCl$ (разб.) $= 2BeCl_2 + CH_4\uparrow$.
4. $Be_2C + 4NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O = 2Na_2[Be(OH)_4] + CH_4\uparrow$.
5. $Be_2C + 2H_2 = 2Be + CH_4$ (2000° С).
6. $Be_2C + 2O_2 = 2BeO + CO_2$ (600—700° С).
7. $Be_2C + 4Cl_2 = 2BeCl_2 + CCl_4$ (выше 300° С).

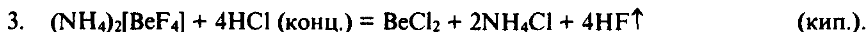
98. $(NH_4)_2[BeF_4]$ — ТЕТРАФТОРОБЕРИЛЛАТ(II) АММОНИЯ

Белый, при умеренном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде с частичной акватацией аниона. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 90^5, 95^7.

$M_r = 121,08$; $t_{пл} = 280°$ С (разл.); $k_s = 47,5^{(25)}$.

1. $(NH_4)_2[BeF_4] = NH_4[BeF_3] + NH_4F$ (280—320° С),
   $(NH_4)_2[BeF_4] = 2NH_4F + BeF_2$ (800—1100° С).
2. $(NH_4)_2[BeF_4]$ (разб.) $= 2NH_4^+ + [BeF_4]^{2-}$,


$[BeF_4]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [Be(H_2O)F_3]^- + F^-$; $pK_н = 2,26$.


3. $(NH_4)_2[BeF_4]$ + 4HCl (конц.) = $BeCl_2 + 2NH_4Cl + 4HF\uparrow$ (кип.).


4. $(NH_4)_2[BeF_4]$ + 4NaOH (конц.) = $Na_2[Be(OH)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O) + 4NaF$.

МАГНИЙ

99. Mg — МАГНИЙ

Серебристо-белый, относительно мягкий, пластичный, ковкий металл. На воздухе покрыт оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и фтороводородной кислотах. Не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами, неметаллами. Переводится в раствор солями аммония. Получение см. 100[4], 105[11], 106[1].

$M_r = 24,305$; $d = 1,737$; $t_{пл} = 648°$ C; $t_{кип} = 1095°$ C.

1. Mg + $2H_2O$ (гор.) = $Mg(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$.
2. Mg + 2HCl (разб.) = $MgCl_2 + H_2\uparrow$.
3. 4Mg + $10HNO_3$ (разб.) = $4Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$.
4. Mg + $2NH_4Cl$ (конц., гор.) = $MgCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2\uparrow$.
5. $Mg + H_2 = MgH_2$ (175° C, *p*, кат. MgI_2).
6. $2Mg + O_2 = 2MgO$ (600—650° C, сгорание на воздухе),
   $3Mg + N_2 = Mg_3N_2$ (780—800° C, сгорание на воздухе).
7. Mg + Cl_2 (влажн.) = $MgCl_2$ (комн.).
8. $Mg + H_2S = MgS + H_2$ (500° C).
9. $3Mg + 2NH_3 = Mg_3N_2 + 3H_2$ (600—850° C).
10. $Mg + 2N_2O_4 = Mg(NO_3)_2\downarrow + 2NO$ (150° C, вак., в этилацетате).
11. $4Mg + SiO_2 = Mg_2Si + 2MgO$ (ниже 800° C, в атмосфере H_2),
    $2Mg + SiO_2 = Si + 2MgO$ (1000° C).

100. MgO — ОКСИД МАГНИЯ

Жженая магнезия, периклаз. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде малореакционноспособный, не реагирует с водой. Проявляет осно́вные свойства, реагирует с кислотами. Восстанавливается углеродом, кремнием и кальцием. Поглощает влагу и CO_2 из воздуха. Получение см. 99[6], 101[1], 102[1], 103[1,2], 104[1].

$M_r = 40,30$; $d = 3,62$; $t_{пл} = 2825°$ C; $t_{кип} = 3600°$ C.

1. MgO + H_2O (пар) = $Mg(OH)_2$ (100—125° C).
2. MgO + 2HCl (разб.) = $MgCl_2 + H_2O$.
3. $2MgO + H_2O + CO_2 = Mg_2CO_3(OH)_2$.
4. MgO + C (кокс) = Mg + CO (выше 2000° C),

$MgO + Ca = CaO + Mg$ (1300° C).

5. $MgO + C$ (кокс) $+ Cl_2 = MgCl_2 + CO$ (800—1000° C).
6. $MgO + H_2O_2$ (конц.) $= MgO_2\downarrow + H_2O$ (до 20° C).
7. $2MgO + CS_2 = 2MgS + CO_2$ (600—700° C).
8. $MgO + M_2O_3 = (MgM_2)O_4$ (1200—1400° C; M = Al, Cr, Fe).
   шпинели

101. $Mg(OH)_2$ — ГИДРОКСИД МАГНИЯ

Брусит. Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет осно́вные свойства, реагирует с кислотами, кислотными оксидами. В жестких условиях образует гидроксокомплексы. Поглощает CO_2 из воздуха. Переводится в раствор солями аммония. Получение см. 99^1, 103^4, 104^5, 105^4.

$M_r = 58{,}32$; $d = 2{,}39$; $рПР^{25} = 11{,}17$.

1. $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$ (350—480° C).
2. $Mg(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= MgCl_2 + 2H_2O$.
3. $2Mg(OH)_{2(т)} + CO_2 = Mg_2CO_3(OH)_2 + H_2O$ (комн.),
   $Mg(OH)_2$ (суспензия) $+ 2CO_2 = Mg(HCO_3)_{2(р)}$ (комн.).
4. $Mg(OH)_2 + 2NaOH$ (насыщ). $= Na_2[Mg(OH)_4]\downarrow$ (100—110° C).
5. $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) $= MgCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.

102. $MgCO_3$ — КАРБОНАТ МАГНИЯ

Магнезит. Белый, при умеренном нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде. Разлагается в горячей воде, разбавленных сильных кислотах, концентрированной фтороводородной кислоте. Реагирует с CO_2 в растворе, образуется гидрокарбонат $Mg(HCO_3)_2$ (известный только в растворе), который определяет вре́менную жесткость природных вод. Переводится в раствор действием карбоната аммония. Получение см. 104^8.

$M_r = 84{,}31$; $d = 3{,}037$; $k_s = 0{,}18^{(20)}$; $рПР^{25} = 5{,}10$.

1. $MgCO_3 = MgO + CO_2$ (350—650° C).
2. $2(MgCO_3 \cdot 5H_2O) = Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 + 9H_2O$ (60—80° C).
3. $2MgCO_3 + H_2O$ (гор.) $= Mg_2CO_3(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow$,
   $Mg_2CO_3(OH)_2 + CO_2 = 2MgCO_3 + H_2O$ (180—220° C).
4. $MgCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= MgCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$,
   $MgCO_3 + (NH_4)_2SO_4$ (конц.) $= MgSO_4 + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $MgCO_3 + 2HF$ (конц., гор.) $= MgF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
6. $MgCO_{3(т)} + H_2O + CO_2 \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Mg(HCO_3)_{2(р)}$.

103. $Mg(NO_3)_2$ — НИТРАТ МАГНИЯ

Магнезиевая селитра, нитромагнезит (гидрат). Белый, рентгеноаморфный. При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз

по катиону), концентрированной азотной кислоте, жидком аммиаке. Реагирует со щелочами. Получение см. $99^{3,10}$.

$M_r = 148{,}31$; $d = 1{,}636$ (кр.); $k_s = 73{,}3^{(20)}, 110{,}1^{(80)}$.

1. $2Mg(NO_3)_2 = 2MgO + 4NO_2 + O_2$ (выше 300° С).
2. $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = Mg(NO_3)OH + HNO_3 + 5H_2O$ (выше 130° С).
3. $Mg(NO_3)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$

   $[Mg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}42$.
4. $Mg(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.

104. $MgSO_4$ — СУЛЬФАТ МАГНИЯ

Эпсомит, или английская (горькая) соль (гидрат). Белый, разлагается выше температуры плавления. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Обусловливает постоянную жесткость природных вод. Получение см. 94^{11}, 102^{4}.

$M_r = 120{,}37$; $d = 2{,}66$; $t_{пл} = 1137°$ С; $k_s = 35{,}1^{(20)}, 54{,}8^{(80)}$.

1. $2MgSO_4 = 2MgO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1200° С).
2. $MgSO_4 \cdot 7H_2O = MgSO_4 + 7H_2O$ (200—330° С).
3. $MgSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 103^3).
4. $MgSO_4 + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= Mg(HSO_4)_2$.
5. $MgSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
6. $MgSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Mg(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $MgSO_4 + M(ClO_4)_2 = MSO_4\downarrow + Mg(ClO_4)_2$ (M = Ca, Sr, Ba).
8. $MgSO_4 + 2KHCO_3 = MgCO_3\downarrow + K_2SO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$

   $2MgSO_4 + H_2O + 2Na_2CO_3 = Mg_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$ (кип.)
9. $MgSO_4$ (насыщ.) $+ CaCrO_4$ (насыщ.) $= MgCrO_4 + CaSO_4\downarrow$.
10. $MgSO_4$ (насыщ.) $+ M_2SO_4$ (насыщ.) $+ 6H_2O = M_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$

    шёниты ($M = K^+, NH_4^+$).

105. $MgCl_2$ — ХЛОРИД МАГНИЯ

Хлоромагнезит, бишофит (гидрат). Белый, плавится без разложения, перегоняется в токе H_2. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, аммиаком. Восстанавливается при электролизе расплава. Вступает в реакции обмена. Получение см. $99^{2,4,7}$, $100^{2,5}$, $101^{2,5}$, 102^{4}.

$M_r = 95{,}21$; $d = 2{,}32$; $t_{пл} = 714°$ С; $t_{кип} = 1370°$ С; $k_s = 54{,}8^{(20)}, 65{,}8^{(80)}$.

1. $MgCl_2 \cdot 6H_2O = MgCl_2 + 6H_2O$ (100—200° С, ток HCl).
2. $MgCl_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 103^3).
3. $MgCl_2 + H_2O$ (пар) $= MgO + 2HCl$ (500° С).

4. $MgCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
5. $MgCl_2$ (насыщ.) $+ 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
6. $MgCl_2$ (конц.) $+ H_2O + MgO = 2MgCl(OH)\downarrow$.
7. $MgCl_2 + CaCl_2 + 4KHCO_3$ (конц., гор.) $= CaMg(CO_3)_2\downarrow + 4KCl + 2CO_2\uparrow +$ $+ 2H_2O$.
8. $MgCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $+ Na_2HEO_4 = Mg(NH_4)EO_4\downarrow + 2NaCl + H_2O$ (E = P, As).
9. $MgCl_2$ (насыщ.) $+ KCl$ (насыщ.) $+6H_2O = KMgCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow$ (карналлит).
10. $MgCl_2 + 6NH_{3(г)} = [Mg(NH_3)_6]Cl_2$.
11. $MgCl_{2(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Mg$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

106. Mg_3N_2 — ДИНИТРИД ТРИМАГНИЯ

Желто-зеленый. При нагревании разлагается. Реагирует с водой, кислотами. Окисляется O_2 воздуха при высоких температурах. Получение см. $99^{6,9}$.

$M_r = 100{,}93$; $d = 2{,}71$.

1. $Mg_3N_2 = 3Mg + N_2$ (700—1500° С).
2. $Mg_3N_2 + 6H_2O = 3Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$ (кип.).
3. $Mg_3N_2 + 8HCl$ (разб.) $= 3MgCl_2 + 2NH_4Cl$.
4. $2Mg_3N_2 + 3O_2 = 6MgO + 2N_2$ (500—800° С).

107. Mg_2Si — СИЛИЦИД ДИМАГНИЯ

Темно-голубой, термически устойчивый. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Гидролизуется водой (легче горячей), разлагается кислотами, галогенами. Получение см. 99^{11}.

$M_r = 76{,}70$; $d = 1{,}94$; $t_{пл} = 1085°$ С.

1. $Mg_2Si + 4H_2O = 2Mg(OH)_2\downarrow + SiH_4\uparrow$ (примеси Si_nH_{2n+2}, $n > 1$).
2. $Mg_2Si + 4HCl$ (разб.) $+ 2H_2O = 2MgCl_2 + SiO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$ (примесь SiH_4),
   $2Mg_2Si + 8HCl = 4MgCl_2 + Si\downarrow + 2H_2\uparrow + SiH_4\uparrow$ (комн., в эфире).
3. $Mg_2Si \xrightarrow[-Mg_3(PO_4)_2]{H_3PO_4\text{ (конц.)}} SiH_4, Si_nH_{2n+2}$ (50—60° С, $n > 1$, примесь H_2).
4. $Mg_2Si + 2Cl_2 = 2MgCl_2 + Si\downarrow$ (30—40° С, в жидк. CCl_4).
5. $Mg_2Si + 4NH_4Br = SiH_4\uparrow + 2MgBr_2 + 4NH_3$ (в жидк. NH_3).

КАЛЬЦИЙ

108. Са — КАЛЬЦИЙ

Щелочноземельный металл, серебристо-белый, пластичный, достаточно твердый. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в коричнево-красный цвет. Реакционноспособный, реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами и другими

неметаллами при нагревании. Сильный восстановитель, реагирует с водой, разбавленными кислотами, аммиаком. Получение см. 109[1], 110[10], 117[10, 11].

$M_r = 40,078$; $d = 1,54$; $t_{пл} = 842°$ C; $t_{кип} = 1495°$ C.

1. $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (комн.),
   $2Ca + H_2O$ (пар) $= CaO + CaH_2$ (200—300° C).
2. $Ca + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $4Ca + 10HNO_3$ (разб.) $= 4Ca(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Ca + 10HNO_3$ (оч. разб.) $= 4Ca(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Ca + H_2 = CaH_2$ (500—700° C).
5. $2Ca + O_2 = 2CaO$ (выше 300° C, сжигание на воздухе).
6. $Ca + E_2 = CaE_2$ (комн., E = F; 200—400° C, E = Cl, Br, I).
7. $Ca + S = CaS$ (150° C).
8. $3Ca + N_2 = Ca_3N_2$ (200—450° C, сжигание на воздухе),
   $3Ca + 2P$ (красн.) $= Ca_3P_2$ (350—450° C).
9. $Ca + 2C$ (графит) $= CaC_2$ (550° C).
10. $Ca + 6NH_{3(г)} = [Ca(NH_3)_6](e^-)_{2(т)}$ (желт.) [комн.],
    $6Ca + 2NH_{3(г)} = Ca_3N_2 + 3CaH_2$ (600—650° C).
11. $Ca + 6NH_{3(ж)} = [Ca(NH_3)_6]$ (син.) [–40° C, в атмосфере Ar],
    $Ca + 2NH_{3(ж)} = Ca(NH_2)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (кат. Pt).

109. CaH_2 — ГИДРИД КАЛЬЦИЯ

Белый, плавится без разложения в атмосфере H_2, при дальнейшем нагревании разлагается. Сильный восстановитель, реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 108[4], 117[9].

$M_r = 42,09$; $d = 1,90$; $t_{пл} \approx 1000°$ C.

1. $CaH_2 = Ca + H_2$ (выше 1000° C).
2. $CaH_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + 2H_2\uparrow$.
3. $CaH_2 + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + 2H_2\uparrow$.
4. $CaH_2 + O_2 = CaO + H_2O$ (300—400° C).
5. $3CaH_2 + N_2 = Ca_3N_2 + 3H_2$ (выше 1000° C).
6. $2CaH_2 + TiO_2 = 2CaO + Ti + 2H_2$ (750° C).
7. $3CaH_2 + 2KClO_3 = 2KCl + 3CaO + 3H_2O$ (450—550° C).
8. $CaH_2 + H_2S = CaS + 2H_2$ (500—600° C).

110. CaO — ОКСИД КАЛЬЦИЯ

Негашеная (жженая) известь. Белый, гигроскопичный. Тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при очень высоких температурах. Энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 108[5], 109[4], 113[1].

$M_r = 56{,}08$; $d = 3{,}35$; $t_{пл} \approx 2614°$ C; $t_{кип} = 2850°$ C.

1. $CaO + H_2O = Ca(OH)_2$ (комн.).
2. $CaO + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + H_2O$.
3. $CaO + 2HF$ (разб.) $= CaF_2\downarrow + H_2O$.
4. $3CaO + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $CaO + CO_2 = CaCO_3$ (комн.).
6. $CaO + SiO_2 = CaSiO_3$ (1100—1200° C).
   волластонит
7. $CaO + TiO_2 = (CaTi)O_3$ (900—1100° C).
   перовскит
8. $4CaO + 2Cr_2O_3 + 3O_2 = 4CaCrO_4$ (600—700° C).
   хроматит
9. $2CaO + 2Cl_2 = 2CaCl_2 + O_2$ (700° C),
   $CaO + 3C$ (кокс) $= CaC_2 + CO$ (1900—1950° C).
10. $4CaO + 2Al = 3Ca + (CaAl_2)O_4$ (1200° C).
11. $CaO + 2HCN = CaCN_2 + CO + H_2$ (700° C).

111. CaO_2 — ПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Не реагирует с холодной водой. Полностью разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Сильный окислитель в реакциях при спекании. Получение см. 112[13].

$M_r = 72{,}08$; $d = 2{,}92$.

1. $2CaO_2 = 2CaO + O_2$ (250—380° C).
2. $CaO_2 \cdot 8H_2O = CaO_2 + 8H_2O$ (130° C, вак.).
3. $CaO_2 + 2H_2O$ (гор.) $= Ca(OH)_2\downarrow + H_2O_2$ (50—60° C),
   $2CaO_2 + 2H_2O = 2Ca(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow$ (кип.).
4. $CaO_2 + 2HCl$ (конц., хол.) $= CaCl_2 + H_2O_2$.
5. $4CaO_2 + 2Cr_2O_3 + O_2 = 4CaCrO_4$ (500° C).

112. $Ca(OH)_2$ — ГИДРОКСИД КАЛЬЦИЯ

Гашеная известь, портландит. Белый, при нагревании разлагается без плавления. Плохо растворяется в воде, (образуется разбавленный щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 108[1], 109[2], 110[1].

$M_r = 74{,}09$; $d = 2{,}08$; $k_s = 0{,}160^{(20)}, 0{,}092^{(80)}$.

1. $Ca(OH)_2 = CaO + H_2O$ (520—580° C).
2. $Ca(OH)_2 \cdot (0{,}5\text{—}1)H_2O \downarrow \rightleftarrows Ca(OH)_{2(т)} + (0{,}5\text{—}1)H_2O_{(ж)}$ (100° C, p).
3. $Ca(OH)_2$ (оч. разб.) $+ 6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$.
4. $Ca(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CaCl_2 + 2H_2O$,
   $Ca(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + 2H_2O$.

5. $3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) = $Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$,
$Ca(OH)_2 + H_3PO_4$ (конц.) = $CaHPO_4\downarrow + 2H_2O$.
6. $Ca(OH)_2 + EO_2 = CaEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
$Ca(OH)_2$ (суспензия) + $2EO_2 = Ca(HEO_3)_{2(р)}$.
7. $Ca(OH)_2 + 2H_2S = Ca(HS)_2 + 2H_2O$.
8. $Ca(OH)_2 + 2B(OH)_3 = Ca(BO_2)_2\downarrow + 4H_2O$ (кип.).
9. $Ca(OH)_2 + CO = CaCO_3 + H_2$ (400° C).
10. $2Ca(OH)_2$ (суспензия, хол.) + $2Cl_2 = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O$,
$Ca(OH)_2$ (суспензия, гор.) + $6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O$.
11. $Ca(OH)_2$ (суспензия) + $2NaClO$ (хол.) = $Ca(ClO)_2\downarrow + 2NaOH$.
12. $3Ca(OH)_2 + 6H_2O + 2P_4$ (бел.) = $3Ca(PH_2O_2)_2 + 2PH_3\uparrow$ (40—50° C).
13. $Ca(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) = $CaO_2\downarrow + 2H_2O$ (40—50° C).

113. $CaCO_3$ — КАРБОНАТ КАЛЬЦИЯ

Кальцит (тригональный), арагонит (ромбический). Белый, при прокаливании разлагается, плавится без разложения под избыточным давлением CO_2. Практически не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком CO_2, образуется гидрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$ (известный только в растворе), который определяет вре́менную жесткость природных вод. Получение см. 110^5, 112^6, 117^6.

$M_r = 100{,}09$; $d = 2{,}93$; $t_{пл} = 1242°$ C(р); $рПР^{25} = 8{,}36$.

1. $CaCO_3 = CaO + CO_2$ (900—1200° C).
2. $CaCO_3 + 2HCl$ (разб.) = $CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $CaCO_3 + 2HF$ (разб.) = $CaF_2\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
4. $CaCO_{3(т)} + CO_2 + H_2O \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Ca(HCO_3)_{2(р)}$.
5. $CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3 + CO_2$ (800° C).
6. $CaCO_3 + 2NH_3 = CaCN_2 + 3H_2O$ (700—900° C).
7. $CaCO_3 + 2NH_4Cl$ (конц.) = $CaCl_2 + 2NH_3 + H_2O + CO_2$ (кип.).
8. $CaCO_3 + H_2S = CaS + H_2O + CO_2$ (900° C).
9. $CaCO_3 + C$ (кокс) = $CaO + 2CO$ (800—850° C).

114. $Ca(NO_3)_2$ — НИТРАТ КАЛЬЦИЯ

Известковая (норвежская) селитра, нитрокальцит (гидрат). Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Растворяется в азотной кислоте. В кислом растворе восстанавливается только атомным водородом. Вступает в реакции обмена. Получение см. 108^3, 118^3.

$M_r = 164{,}09$; $d = 2{,}36$; $t_{пл} = 561°$ C (разл.); $k_s = 129{,}3^{(20)}$, $358{,}7^{(80)}$.

1. $Ca(NO_3)_2 = Ca(NO_2)_2 + O_2$ (450—500° C),

$2Ca(NO_3)_2 = 2CaO + 4NO_2 + O_2$ (выше 561° С).

2. $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = Ca(NO_3)_2 + 4H_2O$ (60—100° С).
3. $Ca(NO_3)_2$ (разб.) + $6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH 7).
4. $Ca(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) = $Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$.
5. $3Ca(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (кип.).
6. $5Ca(NO_3)_2 + 3(NH_4)_2HPO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow +$ $+ 10NH_4NO_3 + 3H_2O$ (кип.).

115. $CaSO_4$ — СУЛЬФАТ КАЛЬЦИЯ

Ангидрит, гипс (дигидрат), бассанит, или жженый гипс (гемигидрат). Белый. Весьма гигроскопичный. При плавлении разлагается. Мало растворяется в воде; растворимость повышается в присутствии NaCl, $MgCl_2$, хлороводородной и азотной кислот. Реагирует с концентрированной серной кислотой. Восстанавливается углеродом при спекании. Определяет постоянную жесткость природных вод. Получение см. 104^7, 112^4, 117^8.

$M_r = 136{,}14$, $d = 2{,}96$; $t_{пл} = 1450°$ С (разл.); $k_s = 0{,}206^{(20)}$, $0{,}102^{(80)}$.

1. $2CaSO_4 = 2CaO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1450° С).
2. $CaSO_4 \cdot 2H_2O \underset{20°\,C}{\overset{100-128°\,C}{\rightleftarrows}} CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O + 1{,}5H_2O$,
   $CaSO_4 \cdot 0{,}5H_2O = CaSO_4 + 0{,}5H_2O$ (163—200° С).
3. $CaSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $Ca(HSO_4)_2$.
4. $CaSO_4 + 3C$ (кокс) = $CaS + 2CO + CO_2$ (900° С).
5. $CaSO_4 + 4CO = CaS + 4CO_2$ (600—800° С).
6. $CaSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) = $CaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$.

116. CaF_2 — ФТОРИД КАЛЬЦИЯ

Флюорит. Белый. Плавится без разложения. Не растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии солей аммония), кристаллогидратов не образует. Химически пассивный, не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами. Разлагается концентрированной серной кислотой. Получение см. 108^6, 110^3, 113^3, 117^7.

$M_r = 78{,}07$; $d = 3{,}18$; $t_{пл} = 1419°$ С; $рПР^{25} = 10{,}40$.

1. $CaF_2 + H_2O$ (пар) = $CaO + 2HF$ (выше 800° С),
   $CaF_{2(ж)} + H_2O$ (пар) + $SiO_2 = CaSiO_3 + 2HF$ (1450° С).
2. $CaF_2 + H_2SO_4$ (конц.) = $CaSO_4 + 2HF\uparrow$ (130—200° С).
3. $CaF_{2(т)} + 2HF$ (конц.) + $6H_2O$ (хол.) = $Ca(HF_2)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$.

117. $CaCl_2$ — ХЛОРИД КАЛЬЦИЯ

Гидрофилит, антарктицит (гексагидрат). Белый, плавится без разложения. Расплывается на воздухе из-за энергичного поглощения влаги. Хорошо растворяется

ряется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 110[9], 113[2].

M_r = 110,98; d = 2,51; $t_{пл}$ = 782° C;
$t_{кип}$ = 1960° C; k_s = 74,5$^{(20)}$, 147,0$^{(80)}$.

1. $CaCl_2 \cdot 6H_2O = CaCl_2 + 6H_2O$ (200—260° C).
2. $CaCl_2$ (разб.) + $6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH 7).
3. $CaCl_2 + 2H_2O$ (пар) = $Ca(OH)_2 + 2HCl$ (выше 425° C).
4. $CaCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $CaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $CaCl_2$ + 2NaOH (конц.) = $Ca(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl.
6. $CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow$ + 2NaCl.
7. $CaCl_2 + 2NH_4F = CaF_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
8. $CaCl_2 + K_2SO_4 = CaSO_4$ + 2KCl (800° C).
9. $CaCl_2 + H_2 = CaH_2$ + 2HCl (600—700° C; кат. Pt, Fe, Ni).
10. $3CaCl_2 + 2Al = 3Ca + 2AlCl_3$ (600—700° C).
11. $CaCl_{2(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}}$ Ca (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

118. CaS — СУЛЬФИД КАЛЬЦИЯ

Ольдгамит. Белый, при плавлении разлагается. Мало растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, сильных кислотах. Восстановитель. Получение см. 108[7], 109[8], 113[8], 115[4, 5].

M_r = 72,14; d = 2,59; $t_{пл}$ ≈ 2450° C (разл.); k_s = 0,02$^{(20)}$.

1. CaS = Ca + S (выше 2450° C).
2. $CaS + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (кип.).
3. CaS + 2HCl (разб.) = $CaCl_2 + H_2S\uparrow$,
   $CaS + 4HNO_3$ (конц.) = $Ca(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $CaS + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$.
5. $CaS_{(т)} + H_2S$ (насыщ.) = $Ca(HS)_{2(р)}$ (комн.).
6. $CaS + 2O_2 = CaSO_4$ (700—800° C).

119. Ca_3P_2 — ДИФОСФИД ТРИКАЛЬЦИЯ

Красно-коричневый, плавится под избыточным давлением фосфора. Медленно разлагается во влажном воздухе, быстро — при прокаливании. Гидролизуется водой, разлагается разбавленными кислотами. Окисляется фтором, кислородом. Получение см. 108[8], 337[4].

M_r = 182,18; d = 2,51; $t_{пл}$ ≈ 1600° C (р).

1. $2Ca_3P_2 = 6Ca + 2P_2$ (выше 1250° C).
2. $Ca_3P_2 + 6H_2O = 3Ca(OH)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow$ (примеси P_2H_4, H_2).
3. Ca_3P_2 + 6HCl (разб.) = $3CaCl_2 + 2PH_3\uparrow$.

4. $Ca_3P_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) = $Ca_3(PO_4)_2 + 2PH_3\uparrow$.
5. $Ca_3P_2 + 4O_2 = Ca_3(PO_4)_2$ (150° C).

120. CaC_2 — АЦЕТИЛЕНИД КАЛЬЦИЯ

Белый (технический продукт — карбид кальция — буро-черный из-за примеси угля). Плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой с выделением ацетилена, реагирует с кислотами. Восстановитель. Получение см. 108^9, 110^9, 214^1.

$M_r = 64,10$; $d = 2,22$; $t_{пл} = 2160°$ C.

1. $CaC_2 = Ca + 2C$ (графит) [выше 2200° C].
2. $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow$.
3. $CaC_2 + 2HCl$ (разб.) = $CaCl_2 + C_2H_2\uparrow$.
4. $CaC_2 + H_2 = Ca + C_2H_2$ (выше 2200° C).
5. $2CaC_2 + 5O_2 = 2CaO + 4CO_2$ (700—900° C, примесь $CaCO_3$).
6. $CaC_2 + 5Cl_2 = CaCl_2 + 2CCl_4$ (выше 250° C).
7. $CaC_2 + N_2 = Ca(CN)_2$ (300—350° C),
   $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$ (графит) [1000—1150° C].
8. $2CaC_2 + N_2 + 2NH_3 = 2CaCN_2 + C_2H_2 + 2H_2$ (800—900° C).

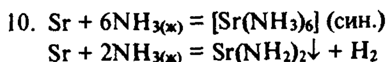
СТРОНЦИЙ

121. Sr — СТРОНЦИЙ

Щелочноземельный металл. Светло-желтый, ковкий. На воздухе покрывается оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в ярко-красный цвет. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами при нагревании. Сильный восстановитель; окисляется водой, разбавленными кислотами, аммиаком. Получение см. 122^7, $127^{6,7}$, 128^1.

$M_r = 87,62$; $d = 2,630$; $t_{пл} = 768°$ C; $t_{кип} = 1390°$ C.

1. $Sr + 2H_2O = Sr(OH)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (комн.),
   $2Sr + H_2O$ (пар) = $SrO + SrH_2$ (200—300° C).
2. $Sr + 2HCl$ (разб.) = $SrCl_2 + H_2$.
3. $4Sr + 10HNO_3$ (разб.) = $4Sr(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Sr + 10HNO_3$ (оч. разб.) = $4Sr(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Sr + H_2 = SrH_2$ (200—500° C).
5. $Sr + O_2 = 2SrO$ (выше 250° C, сжигание на воздухе).
6. $Sr + Cl_2 = SrCl_2$ (200—400° C).
7. $3Sr + N_2 = Sr_3N_2$ (450—500° C, сжигание на воздухе).
8. $Sr + 2C$ (графит) = SrC_2 (550° C).
9. $6Sr + 2NH_{3(г)} = Sr_3N_2 + 3SrH_2$ (600—650° C).



10. $Sr + 6NH_{3(ж)} = [Sr(NH_3)_6]$ (син.) [−40° С, в атмосфере Ar],
$Sr + 2NH_{3(ж)} = Sr(NH_2)_2\downarrow + H_2$ (кат. Pt).

122. SrO — ОКСИД СТРОНЦИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Реагирует с водой (образует щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 121^5, 123^1, $124^{1,7}$, 126^1.

$M_r = 103{,}62$; $d = 5{,}02$; $t_{пл} = 2650°$ С; $t_{кип} \approx 3000°$ С.

1. $SrO + H_2O = Sr(OH)_2$ (комн.).
2. $SrO + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + H_2O$.
3. $SrO + 2HF$ (разб.) $= SrF_2\downarrow + H_2O$.
4. $3SrO + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Sr_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $SrO + CO_2 = SrCO_3$ (комн.).
6. $2SrO + O_2 = 2SrO_2$ (400° С, *p*).
7. $4SrO + 2Al = 3Sr + (SrAl_2)O_4$ (1200° С).

123. Sr(OH)₂ — ГИДРОКСИД СТРОНЦИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде, образует разбавленный щелочной раствор. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 121^1, 122^1, 125^4.

$M_r = 121{,}63$; $d = 3{,}625$; $t_{пл} = 460°$ С; $k_s = 0{,}81^{(20)}, 8{,}3^{(80)}$.

1. $Sr(OH)_2 = SrO + H_2O$ (500—850° С).
2. $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O = Sr(OH)_2 + 8H_2O$ (100° С, вак.).
3. $Sr(OH)_2$ (оч. разб.) $+ nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2OH^-$ ($n = 6 \div 8$).
4. $Sr(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + 2H_2O$.
5. $Sr(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= SrSO_4\downarrow + 2H_2O$.
6. $3Sr(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Sr_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$.
7. $Sr(OH)_2 + EO_2 = SrEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
   $Sr(OH)_2 + 2EO_2 = Sr(HEO_3)_{2(p)}$.
8. $Sr(OH)_2 + 2HF$ (конц.) $= SrF_2\downarrow + 2H_2O$.
9. $Sr(OH)_2$ (насыщ., хол.) $+ H_2S_{(г)} = SrS\downarrow + 2H_2O$.

124. SrCO₃ — КАРБОНАТ СТРОНЦИЯ

Стронцианит. Белый, при прокаливании на воздухе разлагается, плавится при избыточном давлении CO_2. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами, хлоридом аммония в растворе. Переводится в раствор избытком CO_2. Получение см. 123^7, 126^4.

$M_r = 147{,}63$; $d = 3{,}70$; $t_{пл} = 1497°$ С (*p*); $рПР^{25} = 9{,}28$.

1. $SrCO_3 = SrO + CO_2$ (1100—1200° C).
2. $SrCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SrCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $SrCO_3 + 2HNO_3$ (конц.) $= Sr(NO_3)_2 + 2H_2O + CO_2\uparrow$.
4. $SrCO_{3(т)} + CO_2 + H_2O$ (хол.) $\underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}}$ $Sr(HCO_3)_{2(р)}$.
5. $SrCO_{3(т)} + 2NH_4Cl$ (конц.) $= SrCl_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $SrCO_3 + H_2S = SrS + CO_2 + H_2O$ (900—1000° C, в токе H_2).
7. $SrCO_3 + C$ (кокс) $= SrO + 2CO$ (800—850° C).

125. $Sr(NO_3)_2$ — НИТРАТ СТРОНЦИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. В кислом растворе восстанавливается только атомным водородом. Вступает в реакции обмена. Получеине см. 121^3, 124^3, 128^7.

$M_r = 211,63$; $d = 2,99$; $t_{пл} = 570°$ C (разл.); $k_s = 70,4^{(20)}, 98^{(80)}$.

1. $Sr(NO_3)_2 = Sr(NO_2)_2 + O_2$ (450—500° C),
   $2Sr(NO_3)_2 = 2SrO + 4NO_2 + O_2$ (выше 570° C).
2. $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = Sr(NO_3)_2 + 4H_2O$ (100° C).
3. $Sr(NO_3)_2$ (разб.) $+ nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2NO_3^-$ ($n = 6 \div 8$, pH 7).
4. $Sr(NO_3)_2$ (насыщ.) $+ 2NaOH$ (насыщ.) $= Sr(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$ (комн.).
5. $Sr(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= Sr(NO_2)_2 + 2H_2O$.
6. $Sr(NO_3)_2 + (NH_4)_2CrO_4 = SrCrO_4\downarrow + 2NH_4NO_3$.

126. $SrSO_4$ — СУЛЬФАТ СТРОНЦИЯ

Целестин. Белый, при нагревании разлагается, плавится при избыточном давлении. Очень мало растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии $SrCl_2$). Малореакционноспособный; не реагирует с кислотами (кроме концентрированной серной кислоты), щелочами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 123^5, 127^4, 128^6.

$M_r = 183,68$; $d = 3,96$; $t_{пл} = 1500°$ C (p); $k_s = 0,013^{(20)}, 0,011^{(95)}$.

1. $2SrSO_4 = 2SrO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1300° C).
2. $SrSO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= Sr(HSO_4)_{2(р)}$.
3. $SrSO_4 + 3C$ (кокс) $= SrS + 2CO + CO_2$ (800—1100° C).
4. $SrSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) $= SrCO_3\downarrow + Na_2SO_4$.

127. $SrCl_2$ — ХЛОРИД СТРОНЦИЯ

Белый, плавится без разложения. Расплывается на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. $121^{2,6}$, 123^4, 124^2.

$M_r = 158{,}53$; $d = 3{,}052$; $t_{пл} = 873° C$; $k_s = 53{,}1^{(20)}, 93{,}1^{(80)}$.

1. $SrCl_2 \cdot 6H_2O = SrCl_2 + 6H_2O$ (100—250° C).
2. $SrCl_2$ (разб.) + $nH_2O = [Sr(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$ ($n = 6 \div 8$, pH 7).
3. $SrCl_2 + 2H_2O$ (пар) = $Sr(OH)_2 + 2HCl$ (до 500° C).
4. $SrCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $SrSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $SrCl_2$ (насыщ.) + 2NaOH (насыщ.) = $Sr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (комн.).
6. $3SrCl_2 + 2Al = 3Sr + 2AlCl_3$ (600—700° C).
7. $SrCl_{2(ж)} \xrightarrow{электролиз} Sr$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

128. SrS — СУЛЬФИД СТРОНЦИЯ

Белый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Мало растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается кипящей водой, кислотами. Восстановитель. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 123^9, 124^6, 126^3.

$M_r = 119{,}69$; $d = 3{,}65$; $t_{пл} \approx 2000° C$ (разл.).

1. $SrS = Sr + S$ (выше 2000° C).
2. $SrS + 2H_2O = Sr(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (кип.).
3. $SrS + 2HCl$ (разб.) = $SrCl_2 + H_2S\uparrow$,
   $SrS + 4HNO_3$ (конц.) = $Sr(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $SrS_{(т)} + H_2S$ (насыщ., хол.) = $Sr(HS)_{2(р)}$.
5. $SrS + CO_2 + H_2O = SrCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$.
6. $SrS + 2O_2 = SrSO_4$ (700—800° C).

БАРИЙ. РАДИЙ

129. Ba — БАРИЙ

Щелочноземельный металл. Серебристо-белый, ковкий, пластичный. На воздухе покрывается темной оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в желто-зеленый цвет. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, азотом, водородом, галогенами и другими неметаллами. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, сероводородом, аммиаком. Получение см. 130^1, 131^5.

$M_r = 137{,}327$; $d = 3{,}60$; $t_{пл} = 727° C$; $t_{кип} \approx 1860° C$.

1. $Ba + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2\uparrow$ (комн.).
2. $Ba + 2HCl$ (разб.) = $BaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $4Ba + 10HNO_3$ (разб.) = $4Ba(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Ba + 10HNO_3$ (оч. разб.) = $4Ba(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Ba + H_2 = BaH_2$ (150—300° C).
5. $3Ba + 2O_2 = 2BaO + BaO_2$ (до 500° C, сгорание на воздухе),

$2Ba + O_2 = 2BaO$ (выше 800° С).

6. $Ba + E_2 = BaE_2$ (100—150° С; Е = F, Cl, Br, I).

7. $Ba + S = BaS$ (150° С).

8. $3Ba + N_2 = Ba_3N_2$ (200—460° С, сгорание на воздухе).

9. $Ba + 2C$ (графит) $= BaC_2$ (500° С).

10. $Ba + H_2S = BaS + H_2$ (выше 350° С).

11. $6Ba + 2NH_{3(г)} = Ba_3N_2 + 3BaH_2$ (600—650° С).

12. $Ba + 6NH_{3(ж)} = [Ba(NH_3)_6]$ (син.) [–40° С, в атмосфере Ar],

$Ba + 2NH_{3(ж)} = Ba(NH_2)_2 + H_2$ (кат. Pt).

13. $2Ba + 3CO_2 = 2BaCO_3 + C$(графит) [комн.].

130. BaH_2 — ГИДРИД БАРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами. Окисляется на воздухе. Получение см. 129[4].

$M_r = 139{,}34$; $d = 4{,}15$; $t_{пл} = 675°$ С (разл.).

1. $BaH_2 = Ba + H_2$ (выше 675° С).
2. $BaH_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2\uparrow$.
3. $BaH_2 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + 2H_2\uparrow$.
4. $BaH_2 + O_2 = BaO + H_2O$ (150—200° С).
5. $3BaH_2 + N_2 = Ba_3N_2 + 3H_2$ (400—450° С).
6. $3BaH_2 + 2KClO_3 = 2KCl + 3BaO + 3H_2O$ (350—400° С).

131. BaO — ОКСИД БАРИЯ

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый, летучий при высоких температурах. Энергично реагирует с водой (образуется щелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 129[5], 132[1], 134[1, 5], 135[1].

$M_r = 153{,}33$; $d = 5{,}72$; $t_{пл} \approx 2020°$ С.

1. $BaO + H_2O = Ba(OH)_2$.
2. $BaO + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + H_2O$.
3. $2BaO + O_2 = 2BaO_2$ (до 500° С).
4. $BaO + CO_2 = BaCO_3$ (комн.).
5. $3BaO + Si = BaSiO_3 + 2Ba$ (1200° С),

   $3BaO + 2Al = 2Ba + (BaAl_2)O_4$ (1100—1200° С).

132. BaO_2 — ПЕРОКСИД БАРИЯ

Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Полностью гидролизуется теплой водой, разлагается кипящей водой, кислотами. В растворе проявляет окислительно-восстановительные свойства. Сильный окислитель в реакциях при сплавлении. Получение см. 129[5], 131[3], 133[8].

$M_r = 169{,}33$; $d = 4{,}96$; $t_{пл} = 450°$ C (*p*); $k_s = 0{,}168^{(20)}$.

1. $2BaO_2 = 2BaO + O_2$ (выше 790° C).
2. $BaO_2 \cdot 8H_2O = BaO_2 + 8H_2O$ (100° C, вак.).
3. $BaO_{2(т)} + 9H_2O \rightleftarrows [Ba(H_2O)_8]^{2+} + HO_2^- + OH^-$,
   $BaO_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2O_2$ (50—60° C),
   $2BaO_2 + 2H_2O = 2Ba(OH)_2 + O_2\uparrow$ (кип.).
4. $BaO_2 + 2HCl$ (конц., хол.) $= BaCl_2 + H_2O_2$.
5. $BaO_2 + 2H_2SO_4 + 2FeSO_4 = BaSO_4\downarrow + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
6. $BaO_2 + Hg(NO_3)_{2(p)} = Ba(NO_3)_2 + Hg_{(ж)}\downarrow + O_2\uparrow$.
7. $BaO_2 + 2KOH + 2K_3[Fe(CN)_6] = Ba(OH)_2 + 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow$.
8. $4BaO_2 + 2Cr_2O_3 + O_2 = 4BaCrO_4$ (700—900° C).
9. $BaO_2 + O_2 = Ba(O_2^-)_2$ (до 100° C, *p*).
10. $BaO_2 + 2O_3 = Ba(O_3^-)_2 + O_2$ (–80° C, в жидк. CCl_2F_2).

133. $Ba(OH)_2$ — ГИДРОКСИД БАРИЯ

Едкий барит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, образует сильнощелочной раствор. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 129[1], 131[1], 138[3].

$M_r = 171{,}34$; $d = 4{,}5$; $t_{пл} = 408°$ C; $k_s = 3{,}89^{(20)}$, $101{,}4^{(80)}$.

1. $Ba(OH)_2 = BaO + H_2O$ (780—800° C).
2. $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O = Ba(OH)_2 + 8H_2O$ (125—130° C, вак.).
3. $Ba(OH)_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2OH^-$.
4. $Ba(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + 2H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2H_2O$.
5. $Ba(OH)_2 + 2HF$ (конц.) $= BaF_2\downarrow + 2H_2O$.
6. $3Ba(OH)_2 + 2H_3PO_4$ (разб.) $= Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_3PO_4$ (конц.) $= BaHPO_4\downarrow + 2H_2O$.
7. $Ba(OH)_2 + EO_2 = BaEO_3\downarrow + H_2O$ (E = C, S),
   $Ba(OH)_2 + 2EO_2 = Ba(HEO_3)_2$.
8. $Ba(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $= BaO_2\downarrow + 2H_2O$ (0° C).
9. $Ba(OH)_2 + 2H_2S$ (насыщ.) $= Ba(HS)_2 + 2H_2O$,
   $Ba(OH)_2 + H_2S$ (разб.) $= BaS + 2H_2O$.
10. $Ba(OH)_2 + K_2CrO_4 = BaCrO_4\downarrow + 2KOH$.
11. $Ba(OH)_2 + MnS_2O_6 = BaS_2O_6 + Mn(OH)_2\downarrow$ (40—70° C).
12. $Ba(OH)_2$ (насыщ.) $+ 2NH_4ClO_3$ (конц.) $= Ba(ClO_3)_2 + 2NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).

134. $BaCO_3$ — КАРБОНАТ БАРИЯ

Витерит. Белый, при нагревании на воздухе разлагается, плавится под избыточным давлением CO_2. Не растворяется в воде. Частично переводится в

раствор избытком CO_2. Разлагается разбавленными кислотами. Получение см. 131[4], 133[7], 137[5], 138[11].

$M_r = 197{,}34$; $d = 4{,}43$; $t_{пл} = 1555°$ C (*p*); $рПР^{25} = 8{,}31$.

1. $BaCO_3 = BaO + CO_2$ (1000—1450° C).
2. $BaCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
3. $BaCO_{3(т)} + H_2O$ (хол.) $+ CO_2 \underset{кип.}{\overset{комн.}{\rightleftarrows}} Ba(HCO_3)_{2(р)}$.
4. $BaCO_3 + 2HF = BaF_2 + CO_2 + H_2O$ (900—1100° C),
   $BaCO_3 + H_2S = BaS + CO_2 + H_2O$ (1000° C, в токе H_2).
5. $BaCO_3 + C$ (кокс) $= BaO + 2CO$ (выше 1000° C).

135. $Ba(NO_3)_2$ — НИТРАТ БАРИЯ

Баритовая селитра, нитробарит. Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), мало растворяется в насыщенных растворах хлорида и нитрата кальция, не растворяется в концентрированной азотной кислоте. В кислом растворе восстанавливается атомным водородом. Вступает в реакции обмена. Получение см. 129[3], 138[7].

$M_r = 261{,}34$; $d = 3{,}23$; $t_{пл} = 594°$ C (разл.);
$k_s = 9{,}05^{(20)}, 26{,}64^{(80)}$.

1. $Ba(NO_3)_2 = Ba(NO_2)_2 + O_2$ (594—620° C),
   $2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2$ (620—670° C).
2. $Ba(NO_3)_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH 7).
3. $Ba(NO_3)_2 + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= Ba(NO_2)_2 + 2H_2O$.
4. $Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$.
5. $3Ba(NO_3)_2 + 2Na_2HPO_4 = Ba_3(PO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (кип.).

136. $BaSO_4$ — СУЛЬФАТ БАРИЯ

Барит. Белый, тяжелый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Малореакционноспособный, не реагирует с кислотами (кроме концентрированной серной). Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 133[4], 137[5].

$M_r = 233{,}39$; $d = 4{,}50$; $t_{пл} = 1580°$ C (разл.); $рПР^{25} = 9{,}74$.

1. $2BaSO_4 = 2BaO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1580° C).
2. $BaSO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows Ba(HSO_4)_{2(р)}$ (20—50° C).
3. $BaSO_4 + 2NaOH$ (конц., хол.) $\rightleftarrows (BaOH)_2SO_{4(р)} + Na_2SO_4$ (20—40° C).
4. $BaSO_4 + 4C$ (кокс) $= BaS + 4CO$ (1100—1200° C).
5. $BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$ (600—800° C),
   $BaSO_4 + 4H_2 = BaS + 4H_2O$ (900—1000° C).

137. $BaCl_2$ — ХЛОРИД БАРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), концентрированной азотной кислоте. Не растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 133[4], 134[2], 138[9].

$M_r = 208,23$; $d = 3,856$; $t_{пл} = 961°$ C; $k_s = 36,2^{(20)}, 52,2^{(80)}$.

1. $BaCl_2 \cdot 2H_2O = BaCl_2 + 2H_2O$ (выше 113° C).
2. $BaCl_2$ (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2Cl^-$ (pH 7).
3. $BaCl_2 + H_2O$ (пар) $= BaO + 2HCl$ (900—950° C).
4. $BaCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= BaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $BaCl_2 + Na_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NaCl$,
   $BaCl_2 + Na_2CO_3$ (конц.) $= BaCO_3\downarrow + 2NaCl$.
6. $BaCl_2 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 6H_2\uparrow$ (катод) $+ Ba(ClO_3)_2$ (анод).

138. BaS — СУЛЬФИД БАРИЯ

Белый, термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в большом количестве воды (сильный гидролиз по аниону). Разлагается в кипящей воде, кислотах. Восстановитель, медленно окисляется растворенным в воде кислородом. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 129[7, 10], 134[4], 136[4, 5].

$M_r = 169,39$; $d = 4,36$; $t_{пл} \approx 2000°$ C (разл.);
$k_s = 7,86^{(20)}, 49,91^{(80)}$.

1. $BaS = Ba + S$ (выше 2000° C).
2. BaS (насыщ.) $+ 14H_2O \rightleftarrows Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O\downarrow + Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O\downarrow$ (комн.).
3. $BaS_{(т)} + 2H_2O$ (пар) $= Ba(OH)_2 + H_2S$ (450° C, в токе CO_2).
4. BaS (разб.) $+ 2H_2O = Ba(OH)_2 + H_2S\uparrow$ (кип.).
5. BaS (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= [Ba(H_2O)_8]^{2+} + S^{2-}$,
   $S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS^- + OH^-$; $pK_o = 1,09$.
6. $BaS + 2HCl$ (разб.) $= BaCl_2 + H_2S\uparrow$.
7. $BaS + 4HNO_3$ (конц.) $= Ba(NO_3)_2 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
8. $BaS + O_2 = BaSO_4$ (1000—1050° C).
9. BaS (насыщ.) $+ CaCl_2$ (насыщ.) $= CaS\downarrow + BaCl_2$.
10. $BaS + H_2S$ (насыщ.) $= Ba(HS)_2$.
11. $BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3\downarrow + H_2S\uparrow$,
    $2BaS + H_2O + CO_2 = BaCO_3\downarrow + Ba(HS)_2$.

139. $Ba(HS)_2$ — ГИДРОСУЛЬФИД БАРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается в кипящей воде, реагирует с разбав-

ленными кислотами, нейтрализуется щелочами. Восстановитель, медленно окисляется растворенным в воде O_2. Получение см. 133[9], 138[11].

M_r = 203,48; k_s = 48,8$^{(20)}$, 63,9$^{(80)}$.

1. $Ba(HS)_2 = BaS + H_2S$ (выше 450° С).
2. $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O\downarrow \rightleftarrows Ba(HS)_2$ (насыщ.) + $4H_2O$ (20° С),
   $Ba(HS)_2 \cdot 4H_2O = Ba(HS)_2 + 4H_2O$ (50° С, вак.).
3. $Ba(HS)_2$ (разб.) + $8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2HS^-$,
   $HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; p$K_o$ = 7,02.
4. $Ba(HS)_2 + 2H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2S\uparrow$ (кип.).
5. $(Ba(HS)_2 + 2HCl$ (разб.) = $BaCl_2 + 2H_2S\uparrow$.
6. $Ba(HS)_2 + 6HNO_3$ (конц.) = $Ba(NO_3)_2 + 2S\downarrow + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
7. $Ba(HS)_2 + Ba(OH)_2 = BaS + 2H_2O$.
8. $Ba(HS)_2 + O_2 = Ba(OH)_2 + 2S\downarrow$.

140. Ra — РАДИЙ

Щелочноземельный металл. Белый, блестящий, мягкий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{226}Ra. Реакционноспособен, на воздухе покрывается темной оксидно-нитридной пленкой. Окрашивает пламя газовой горелки в темно-красный цвет. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлором, серой. Миллиграммовые количества радия выделяют при переработке урановых руд в виде $RaCl_2$. Получают электролизом раствора $RaCl_2$ на ртутном катоде.

M_r = 226,025; $d \approx 6$; $t_{пл}$ = 969° С; $t_{кип}$ = 1536° С.

1. $Ra + 2H_2O = Ra(OH)_2 + H_2\uparrow$.
2. $Ra + 2HCl$ (разб.) = $RaCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Ra + H_2SO_4$ (разб.) = $RaSO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
4. $4Ra + 10HNO_3$ (разб.) = $4Ra(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$.
5. $2Ra + O_2 = 2RaO$ (100° С, сгорание на воздухе).
6. $Ra + Cl_2 = RaCl_2$ (комн.).
7. $3Ra + N_2 = Ra_3N_2$ (100° С, сгорание на воздухе).
8. $Ra + S = RaS$ (150° С).
9. $Ra + 2H_2O + Na_2CO_3 = RaCO_3\downarrow + H_2\uparrow + 2NaOH$.

Часть II

ХИМИЯ *p*-ЭЛЕМЕНТОВ

ЭЛЕМЕНТЫ IIIA-ГРУППЫ

БОР

141. B — БОР

Неметалл. Серо-черный (кристаллический) или коричневый (аморфный). Тугоплавкий, очень твердый, хрупкий. Химически пассивный; не реагирует с водородом, водой, разбавленными кислотами, щелочами в разбавленном растворе. Реагирует с водяным паром, концентрированной азотной кислотой, галогенами, азотом, фторо- и сероводородом, щелочами и аммиаком при нагревании. Получение см. 142^1, 144^7, 150^3, 151^1.

$$M_r = 10{,}811;\quad d = 2{,}340;\quad t_{пл} = 2075°\ C;\quad t_{кип} = 3700°\ C.$$

1. $2B + 3H_2O$ (пар) $= B_2O_3 + 3H_2$ (700—800° C).
2. $B + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= B(OH)_3\downarrow + 3NO_2\uparrow$.
3. $2B$ (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
4. $4B + 4NaOH + 3O_2 = 4NaBO_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
5. $4B + 3O_2 = 2B_2O_3$ (700° C, сжигание на воздухе).
6. $2B + 3E_2 = 2BE_3$ (30° C, E = F; выше 400° C, E = Cl, Br, I).
7. $2B + 3S = B_2S_3$ (выше 600° C).
8. $2B + N_2 = 2BN$ (900—1000° C).
9. $B + P$ (красн.) $= BP$ (900—1200° C).
10. $4B + C$ (графит) $= B_4C$ (выше 2000° C, примесь $B_{13}C_2$).
11. $2B + 6HE = BE_3 + 3H_2$ (400—500° C; E = F, Cl),
    $2B + 3H_2S = B_2S_3 + 3H_2$ (800—900° C),
    $2B + 2NH_3 = 2BN + 3H_2$ (1000—1200° C).
12. $5B + 3NO = B_2O_3 + 3BN$ (800° C).
13. $2B + 3CO = B_2O_3 + 3C$ (графит) [1400° C],
    $4B + 3CS_2 = 2B_2S_3 + 3C$ (графит) [930° C].
14. $4B + 3SiO_2 = 2B_2O_3 + 3Si$ (1300—1500° C).

142. B_2H_6 — ДИБОРАН(6)

Родоначальник гомологического ряда бороводородов с общей формулой B_nH_{n+4}. Бесцветный газ, термически неустойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой, O_2 воздуха, щелочами, аммиаком. Получение см. 158^6, 159^5, 175^5.

$M_r = 27,67$; $\rho = 1,234$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -165,5°$ C;
$t_{кип} = -92,5°$ C.

1. $B_2H_6 = 2B + 3H_2$ (300—550° C).
2. $B_2H_6 + 6H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 6H_2\uparrow$.
3. $B_2H_6 + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = 2Na[B(OH)_4] + 6H_2\uparrow$.
4. $B_2H_6 + 3O_2 = B_2O_3 + 3H_2O$ (сгорание на воздухе).
5. $B_2H_6 + 6Cl_2 = 2BCl_3 + 6HCl$.
6. $2B_2H_6 + 2(Na, Hg) = Na[BH_4]\downarrow + Na[B_3H_8] + 2Hg_{(ж)}$ (в эфире).
7. $B_2H_6 + 6HCl = 2BCl_3 + 6H_2$.
8. $3B_2H_6 + 6NH_3 = 2B_3H_6N_3 + 12H_2$ (180—190° C).
9. $B_2H_6 + 2LiH = 2Li[BH_4]$ (кип., в эфире).

143. B_4H_{10} — ТЕТРАБОРАН(10)

Родоначальник гомологического ряда бороводородов с общей формулой B_nH_{n+6}. Бесцветный газ, термически неустойчивый. Устойчив на воздухе. Медленно разлагается аодой, быстро — щелочами в растворе. Реагирует с кислородом, хлором, аммиаком. Получение см. 144[8].

$M_r = 53,32$; $\rho = 2,397$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -120°$ C;
$t_{кип} = +18°$ C (разл.).

1. $B_4H_{10} \longrightarrow B_2H_{6(г)}, B_5H_{9(г)}, B_{10}H_{14(ж)}, (BH)_{n(т)}$ (выше 100° C).
2. $B_4H_{10} + 12H_2O = 4B(OH)_3\downarrow + 11H_2\uparrow$.
3. $B_4H_{10} + 4NaOH$ (конц.) $+ 12H_2O = 4Na[B(OH)_4] + 11H_2\uparrow$.
4. $2B_4H_{10} + 11O_2 = 4B_2O_3 + 10H_2O$ (сжигание на воздухе).
5. $2B_4H_{10} + 17Cl_2 = 8BCl_3 + 10HCl$.
6. $3B_4H_{10} + 12NH_3 = 4B_3H_6N_3 + 21H_2$ (200° C, *p*).

144. B_2O_3 — ТРИОКСИД ДИБОРА

Белый, аморфный или кристаллический, очень твердый, гигроскопичный, низкоплавкий, термически устойчивый. Кристаллический — химически пассивен. Аморфный реагнрует с водой, щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой. Восстанавливается металлами, углеродом. Получение см. 141[5], 142[4], 145[1], 147[8].

$M_r = 69,62$; $d = 1,84$ (аморфн.), 2,46; $t_{пл} = 450°$ C;
$t_{кип} \approx 2000°$ C; $k_s = 2,2^{(20)}, 9,5^{(80)}$.

1. B_2O_3 (аморфн.) $+ 3H_2O = 2B(OH)_3\downarrow$.
2. $2B_2O_3$ (аморфн.) $+ 2NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + H_2O$ (комн.),
   B_2O_3 (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O = 2Na[B(OH)_4]$ (комн.).
3. $B_2O_3 + 2NaOH = 2NaBO_2 + H_2O$ (400—550° C).
4. B_2O_3 (аморфн.) $+ 8HF$ (конц.) $= 2H[BF_4] + 3H_2O$.
5. $B_2O_3 + 3CaF_2 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= 2BF_3\uparrow + 3CaSO_4\downarrow + 3H_2O$ (кип.).

6. $B_2O_3 + 2NH_3 = 2BN + 3H_2O$ (2000° C; кат. C, Mg).
7. $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$ (800—900° C).
8. $B_2O_3 + 6Mg = Mg_3B_2 + 3MgO$ (750—900° C),
$Mg_3B_2 + H_3PO_4$ (конц.) $= B_4H_{10(ж)} + Mg_3(PO_4)_2\downarrow$ (до +10° C).
9. $B_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2BCl_3 + 3CO$ (1000° C).

145. $B(OH)_3$ — ТРИГИДРОКСИД БОРА

Сассолин. Белый, разлагается при нагревании, перегоняется с водяным паром, окрашивает пламя горелки в зеленый цвет. Растворяется в воде (растворимость сильно повышается с ростом температуры), образует гидрат, проявляющий слабые кислотные свойства. Реагирует со щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 141^2, 147^3, 150^1, 160^6.

$M_r = 61{,}83$; $d = 1{,}435$; $t_{пл} = 170°$ C (p);

$k_s = 4{,}87^{(20)}, 23{,}54^{(80)}$.

1. $B(OH)_3 = HBO_2 + H_2O$ (70—160° C),
$2B(OH)_3 = B_2O_3 + 3H_2O$ (235° C).
2. $B(OH)_3$ (разб.) $+ H_2O = [B(H_2O)(OH)_3]$,
$[B(H_2O)(OH)_3] + H_2O \rightleftarrows [B(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $4B(OH)_3 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + 7H_2O$,
$B(OH)_3 + NaOH$ (насыщ.) $= Na[B(OH)_4]$.
4. $B(OH)_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
5. $2B(OH)_3 + Na_2CO_3 = 2NaBO_2 + CO_2 + 3H_2O$ (выше 850° C).
6. $B(OH)_3 + 4HF$ (конц.) $= H[BF_4] + 3H_2O$.
7. $B(OH)_3 + 3HSO_3F_{(ж)} = 3H_2SO_4 + BF_3\uparrow$ (30—55° C).

146. $NaBO_2$ — МЕТАБОРАТ НАТРИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения. При обработке холодной водой анион BO_2^- переходит в $[B(OH)_4]^-$. Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 29^{16}, 141^4, 147^4, 160^1.

$M_r = 65{,}80$; $d = 2{,}34$; $t_{пл} = 965°$ C;

$t_{кип} = 1434°$ C; $k_s = 25{,}4^{(20)}, 31{,}4^{(80)}$.

1. $NaBO_2 + 6H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [B(OH)_4]^-$ (pH > 7, см. 160^3).
2. $4NaBO_2 + H_2O$ (гор.) $= Na_2B_4O_7 + 2NaOH$.
3. $NaBO_2 + HCl$ (разб.) $+ 2H_2O = NaCl + [B(H_2O)(OH)_3]$.
4. $2NaBO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 2H_2O = 2NaHSO_4 + 2B(OH)_3\downarrow$.

147. $Na_2B_4O_7$ — ТЕТРАБОРАТ НАТРИЯ

Бура, или тинкал (гидрат). Белый, плавится без разложения. Умеренно растворяется в воде, подвергается гидролизу по аниону (с изменением состава).

Реагирует с сильными кислотами, щелочами, триоксидом дибора. Получение см. 144[2], 145[3], 160[4].

M_r = 201,22; d = 2,367; $t_{пл}$ = 741° C; $k_s = 2{,}5^{(20)}, 24{,}3^{(80)}$.

1. $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O = Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ (выше 380° C).
2. $Na_2B_4O_7$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + B_4O_7^{2-}$ (точнее, $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$),
$B_4O_7^{2-} + 11H_2O \rightleftarrows 4[B(H_2O)(OH)_3] + 2OH^-$; pK_o = 7,89.
3. $Na_2B_4O_7 + 2HCl$ (разб.) $+ 9H_2O = 2NaCl + 4[B(H_2O)(OH)_3]$,
$Na_2B_4O_7 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 5H_2O = 4B(OH)_3\downarrow + 2NaHSO_4$ (40—50° C).
4. $Na_2B_4O_7 + 7H_2O + 2NaOH$ (насыщ.) $= 4Na[B(OH)_4]$,
$Na_2B_4O_7 + 2NaOH = 4NaBO_2 + H_2O$ (700—750° C).
5. $Na_2B_4O_7 + 3B_2O_3 = 2NaB_5O_8$ (650—700° C).
6. $Na_2B_4O_7 + CoO = 2NaBO_2 + Co(BO_2)_2$ (син.) [750—800° C].
7. $Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 4H_2O_2$ (конц.) $+ 11H_2O = 2Na_2[B_2(O_2^{2-})_2(OH)_4] \cdot 6H_2O\downarrow$.
8. $Na_2B_4O_7 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 12C_2H_5OH = 4B(C_2H_5O)_3\uparrow + 2NaHSO_4 +$
$+ 7H_2O$ (комн.),
$2B(C_2H_5O)_3 + 18O_2 = B_2O_3 + 12CO_2 + 15H_2O$ (сгорание на воздухе).

148. NaB_5O_8 — ОКТАОКСОПЕНТАБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, плавится с разложением. Растворяется в воде с изменением состава аниона. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 147[5].

M_r = 205.04; $t_{пл}$ = 785° C (разл.); $k_s = 9{,}24^{(0)}, 11{,}9^{(20)}$.

1. $NaB_5O_8 = NaBO_2 + 2B_2O_3$ (выше 785° C).
2. $NaB_5O_8 \cdot 5H_2O = NaB_5O_8 + 5H_2O$ (350° C).
3. NaB_5O_8 (разб.) $+ 6H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [B_5O_6(OH)_4]^-$.
4. $NaB_5O_8 + HCl$ (разб.) $+ 12H_2O = NaCl + 5[B(H_2O)(OH)_3]$.
5. $2NaB_5O_8 + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 14H_2O = 2NaHSO_4 + 10B(OH)_3\downarrow$.
6. $NaB_5O_8 + 8H_2O + 4NaOH$ (конц.) $= 5Na[B(OH)_4]$.

149. BF_3 — ТРИФТОРИД БОРА

Бесцветный газ. Гидролизуется во влажном воздухе и в воде. Образует аддукты с органическими растворителями. Реагирует со щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 141[6], 144[5], 145[7], 157[1,4].

M_r = 67,81; ρ = 3,209 г/л (н.у.); $t_{пл}$ = –128,36° C;
$t_{кип}$ = –100,3° C; $\nu_s = 106^{(0)}$.

1. $BF_3 + 2H_2O = (H_3O)[B(OH)F_3]_{(т)}$ (до 6° C).
2. $BF_3 + H_2O = [B(H_2O)F_3]$ (8—18° C),
$[B(H_2O)F_3] + H_2O = [B(OH)F_3]^- + H_3O^+$.
3. $4BF_3 + 3H_2O = 3H[BF_4] + B(OH)_3\downarrow$ (20—80° C).
4. $16BF_3 + 14NaOH$ (разб., хол.) $= 12Na[BF_4] + Na_2B_4O_7 + 7H_2O$.

5. $BF_3 + NH_3 = [B(NH_3)F_3]$ (до 0° C).
6. $BF_3 + MF_{(p)} = M[BF_4]_{(p)}$ ($M = Na^+, NH_4^+$),
$BF_3 + MF_{(p)} = M[BF_4]\downarrow$ (M = K, Rb, Cs).

150. BCl_3 — ТРИХЛОРИД БОРА

Бесцветный газ. Гидролизуется во влажном воздухе и в воде. Реакционноспособный; реагирует со щелочами, водородом, фтором. Легко переводится в другие соединения бора. Получение см. 141[6], 144[9].

$M_r = 117,17$; $d_{(ж)} = 1,434^{(0)}, 1,343^{(11)}$; $t_{пл} = -107°$ C; $t_{кип} = +12,5°$ C.

1. $BCl_3 + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3HCl$.
2. $4BCl_3 + 14NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + 12NaCl + 7H_2O$,
$BCl_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[B(OH)_4] + 3NaCl$.
3. $2BCl_3 + 3H_2 = 2B + 6HCl$ (800—1200° C).
4. $2BCl_3 + 3F_2 = 2BF_3 + 3Cl_2$ (комн.).
5. $BCl_3 + 4NH_3 = BN + 3NH_4Cl$ (500—1000° C, в токе H_2).
6. $BCl_3 + AlP = BP + AlCl_3$ (950° C).

151. BI_3 — ТРИИОДИД БОРА

Белый, низкоплавкий, легколетучий. Неустойчив на свету. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстановитель. Окисляется кислородом. Получение см. 141[6], 158[5].

$M_r = 391,52$; $d = 3,35$; $t_{пл} = 49,7°$ C; $t_{кип} = 209,5°$ C.

1. $2BI_3 = 2B + 3I_2$ (выше 700° C или на свету).
2. $BI_3 + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3HI$.
3. $8BI_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 12H_2O = 8B(OH)_3\downarrow + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (кип.),
$2BI_3 + 2HNO_3$ (разб.) $+ 2H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow$ (кип.).
4. $4BI_3 + 14NaOH$ (разб.) $= Na_2B_4O_7 + 12NaI + 7H_2O$,
$BI_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[B(OH)_4] + 3NaI$.
5. $2BI_3 + 9O_2 = B_2O_3 + 3I_2O_5$ (150—175° C).

152. B_2S_3 — ТРИСУЛЬФИД ДИБОРА

Белый, низкоплавкий, перегоняется в токе H_2S. Растворяется в жидком аммиаке. Химически активный, реагирует с водой, кислотами. Получение см. 141[7, 11, 13].

$M_r = 117,82$; $d = 1,55$; $t_{пл} > 310°$ C.

1. $B_2S_3 + 6H_2O = 2B(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $B_2S_3 + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 2B(OH)_3\downarrow + 12SO_2 + 6H_2O$.
3. $B_2S_3 + 24HNO_3$ (конц.) $= 2B(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 6H_2O$ (кип.).

153. BN — МОНОНИТРИД БОРА

Белый, графитоподобный (α-модификация — белый графит) или алмазоподобный (β-модификация — боразон). Тугоплавкий, термически устойчивый, очень твердый (β-модификация). Малореакционноспособный (особенно β-модификация); не реагирует с жидкой водой, кислотами. Разлагается щелочами в растворе. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, галогенами. Получение см. 141[8, 11], 144[6], 150[5].

M_r = 24,82; d = 2,29 (α), 3,45 (β);

$t_{пл}$ (p) = 2800° C (α), 3200° C (β).

1. α-BN ⟶ β-BN (выше 1350° C, p, кат. Na).
2. 2(α-BN) + $3H_2O$ (пар) = B_2O_3 + $2NH_3$ (800° C).
3. α-BN + NaOH (конц.) + $3H_2O$ = $Na[B(OH)_4]$ + NH_3↑ (кип.).
4. BN + 4HF (конц.) = $NH_4[BF_4]$ (комн.).
5. 4(α-BN) + $3O_2$ = $2B_2O_3$ + $2N_2$ (выше 700° C).
6. 2BN + $3F_2$ = $2BF_3$ + N_2 (комн.).
7. 2(α-BN) + $3Cl_2$ = $2BCl_3$ + N_2 (выше 700° C).

154. $B_3H_6N_3$ — БОРАЗИН

Боразол. Бесцветная жидкость с запахом бензола (неорганический бензол). Имеет циклическое строение $(BH)_3(NH)_3$. Разлагается на свету. Реагирует с водой (медленно — с холодной, быстро — с горячей), щелочами, кислородом. Получение см. 142[8], 143[6], 158[7].

M_r = 80,50; d = 0,824[(0)]; $t_{пл}$ = −56° C; $t_{кип}$ = +55° C.

1. $B_3H_6N_3$ = 3BN + $3H_2$ (300° C или на свету).
2. $B_3H_6N_3$ + $9H_2O$ (гор.) = $3B(OH)_3$↓ + $3NH_3$↑ + $3H_2$↑.
3. $B_3H_6N_3$ + 3NaOH (конц.) + $12H_2O$ (хол.) = $3Na[B(OH)_4]$ + $3H_2$↑ + + $3(NH_3 \cdot H_2O)$.
4. $4B_3H_6N_3$ + $21O_2$ = $6B_2O_3$ + 12NO + $12H_2O$ (электрич. разряд).

155. BP — МОНОФОСФИД БОРА

Светло-коричневый, очень твердый, термически устойчивый, при сильном нагревании плавится и частично разлагается. Химически пассивный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Разлагается в концентрированных серной и азотной кислотах. Реагирует с кислородом, серой, перегретым водяным паром, щелочами при спекании. Получение см. 141[9], 150[6].

M_r = 41,79; $t_{пл}$ = > 2000° C (разл.).

1. $4BP_{(ж)}$ ⇄ P_4 + 4B (выше 2000° C).
2. BP + $3H_2O$ (пар) = $B(OH)_3$ + PH_3 (100° C).
3. BP + $4H_2SO_4$ (конц., гор.) = $B(OH)_3$↓ + H_3PO_4 + $4SO_2$↑ + H_2O.

4. $BP + 8HNO_3$ (конц., хол.) = $(BP)O_4\downarrow + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$,
$BP + 8HNO_3$ (конц., гор.) = $B(OH)_3\downarrow + H_3PO_4 + 8NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $BP + 2(KOH \cdot 2H_2O) = KBO_2 + KPO_3 + 4H_2 + H_2O$ (500—600° C).
6. $4BP + 8O_2 = 2B_2O_3 + P_4O_{10}$ (300—400° C).

156. $H[BF_4]$ — ТЕТРАФТОРОБОРАТ(III) ВОДОРОДА

В свободном виде не выделен. Существует в бесцветном растворе, сильная кислота. При комнатной температуре не реагирует с диоксидом кремния. Разлагается в горячем растворе, нейтрализуется щелочами. Получение см. 144^4, 145^6, 149^3.

$M_r = 87,81$; $t_{кип}$ (40%-й р-р) = 130° C (разл.).

1. $H[BF_4]$ (разб.) + H_2O (хол.) = $[BF_4]^- + H_3O^+$ (в разб. HF).
2. $H[BF_4] \xrightarrow[-HF]{H_2O\ (гор)} [B(H_2O)F_3]$ (примеси $H[B(OH)_2F_2]$, $H[B(OH)_3F]$).
3. $H[BF_4]$ (конц.) + MOH (разб.) = $M[BF_4] + H_2O$ (M = Na, K).
4. $H[BF_4]$ (конц.) + $NH_3 \cdot H_2O = NH_4[BF_4] + H_2O$.

157. $Na[BF_4]$ — ТЕТРАФТОРОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Ферручит. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде; анион $[BF_4]^-$ частично подвергается акватации и гидролизу. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, концентрированной серной кислоте, щелочах. Получение см. $149^{4,6}$, 156^3.

$M_r = 109,79$; $d = 2,47$; $t_{пл} = 384°$ C; $k_s = 108^{(26,5)}$.

1. $Na[BF_4] = NaF + BF_3$ (выше 450° C).
2. $Na[BF_4]$ (разб.) + $4H_2O$ (хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + [BF_4]^-$,
$$[BF_4]^- \underset{F^-}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} [B(H_2O)F_3] \underset{H_3O^+}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} [B(OH)F_3]^-.$$
3. $Na[BF_4] + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + NaF + 3HF\uparrow$ (кип.).
4. $2Na[BF_4] + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $Na_2SO_4 + 2BF_3\uparrow + 2HF\uparrow$.
5. $Na[BF_4] \xrightarrow[-NaF]{NaOH\ (конц.)} Na[B(OH)F_3]$, $Na[B(OH)_2F_2]$, $Na[B(OH)_3F]$.

158. $Li[BH_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ(III) ЛИТИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в жидком аммиаке. Сильный восстановитель, энергично реагирует с водой, кислотами. Получение см. 142^9.

$M_r = 21,78$; $d = 0,67$.

1. $2Li[BH_4] = 2LiH + 2B + 3H_2$ (выше 278° C).

2. $Li[BH_4] + 4H_2O = LiOH + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $Li[BH_4] + 3H_2O + HCl$ (разб.) $= LiCl + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$,
   $2Li[BH_4] + 2HCl_{(г)} = 2LiCl + B_2H_6 + H_2$ (выше 75° С).
4. $Li[BH_4] + 2O_2 = LiBO_2 + 2H_2O$ (выше 250° С).
5. $3Li[BH_4] + 8I_2 = 3LiI + 3BI_3 + 4H_2 + 4HI$ (кип. в гексане).
6. $6Li[BH_4] + 2BCl_3 = 4B_2H_6\uparrow + 6LiCl\downarrow$ (в эфире).
7. $3Li[BH_4] + 3NH_4Cl = B_3H_6N_3 + 9H_2 + 3LiCl$ (220° С).
   боразин

159. $Na[BH_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается, нелетучий. Хорошо растворяется в холодной воде, жидком аммиаке. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, кислородом. Получение см. 23^{14}, 142^{6}.

$M_r = 37{,}83$; $d = 1{,}074$; $t_{пл} = 400°$ С (разл.);

$k_s = 20{,}5^{(0)}, 55^{(20)}$.

1. $Na[BH_4] = Na + B + 2H_2$ (выше 450° С).
2. $Na[BH_4]$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [BH_4]^-$.
3. $Na[BH_4] + 4H_2O$ (гор.) $= NaOH + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
4. $Na[BH_4] + 3H_2O + HCl$ (разб.) $= NaCl + B(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$,
   $2Na[BH_4] + 2HCl_{(г)} = 2NaCl + B_2H_6 + H_2$ (выше 100° С).
5. $2Na[BH_4] + H_2SO_4 = B_2H_6\uparrow + Na_2SO_4 + 2H_2\uparrow$ (–10° С, в хлорбензоле).
6. $Na[BH_4] + 2O_2 = NaBO_2 + 2H_2O$ (выше 300° С).

160. $Na[B(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОБОРАТ(III) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, подвергается акватации. В горячем растворе разлагается. Реагирует с кислотами. Получение см. 141^{3}, 145^{3}, 146^{1}, 147^{4}.

$M_r = 101{,}83$; $d = 1{,}905$; $k_s = 45{,}7^{(20)}, 58{,}7^{(30)}$.

1. $Na[B(OH)_4] = NaBO_2 + 2H_2O$ (выше 306° С).
2. $Na[B(OH)_4]\cdot 2H_2O = Na[B(OH)_4] + 2H_2O$ (выше 60° С, над P_4O_{10}).
3. $Na[B(OH)_4]$ (разб.) $+ 4H_2O$ (хол.) $= [Na(H_2O)_4]^+ + [B(OH)_4]^-$,
   $[B(OH)_4]^- + H_2O \rightleftarrows [B(H_2O)(OH)_3] + OH^-$; $pK_o = 4{,}76$.
4. $Na[B(OH)_4]$ (гор.) $= Na_2B_4O_7 + 2NaOH + 7H_2O$.
5. $Na[B(OH)_4] + HCl$ (разб.) $= NaCl + [B(H_2O)(OH)_3]$.
6. $2Na[B(OH)_4] + 2H_2SO_4$ (конц.) $= 2NaHSO_4 + 2B(OH)_3\downarrow + 2H_2O$.

161. $[B(NH_3)F_3]$ — ТРИФТОРОАММИНБОР

Белый, при слабом нагревании разлагается, плавится под избыточным давлением. Хорошо растворяется в холодной воде (подвергается акватации), жид-

ком аммиаке. Реакционноспособный: реагирует с горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 149[5].

$M_r = 84{,}84$; $d = 1{,}854$; $t_{пл} = 162°$ C(p); $k_s = 36{,}0^{(25)}$.

1. $4[B(NH_3)F_3] = BN + 3NH_4[BF_4]$ (выше 125° C).
2. $[B(NH_3)F_3] + 2\,H_2O$ (хол.) $= [B(H_2O)F_3] + NH_3{\cdot}H_2O$.
3. $[B(NH_3)F_3] + H_2O$ (гор.) $= NH_4[B(OH)F_3]$,
   $4[B(NH_3)F_3] + 3H_2O = B(OH)_3\downarrow + 3H[BF_4] + 4NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $[B(NH_3)F_3] + HCl$ (разб.) $+ H_2O = NH_4Cl + [B(H_2O)F_3]$.
5. $16[B(NH_3)F_3] + 14NaOH$ (разб., хол.) $+ 9H_2O = 12Na[BF_4] + Na_2B_4O_7 +$
   $+ 16(NH_3 \cdot H_2O)$.

АЛЮМИНИЙ

162. Al — АЛЮМИНИЙ

Белый легкий пластичный металл. Пассивируется в воде, концентрированной азотной кислоте и растворе дихромата калия из-за образования устойчивой оксидной пленки; амальгамированный металл реагирует с водой. Реакционноспособный, сильный восстановитель. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. Получение см. 163[11], 171[11].

$M_r = 26{,}982$; $d = 2{,}702$; $t_{пл} = 660{,}37°$ C; $t_{кип} = 2500°$ C.

1. $2(Al, Hg) + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow + 2Hg\downarrow$ (комн.)
2. $2Al + 6HCl$ (разб.) $= 2AlCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8Al + 30\,HNO_3$ (разб.) $= 8Al(NO_3)_3 + 3N_2O + 15H_2O$,
   $8Al + 30\,HNO_3$ (оч. разб.) $= 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2Al + 2(NaOH \cdot H_2O) = 2NaAlO_2 + 3H_2$ (400—500° C),
   $2Al + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O$ (гор.) $= 2Na[Al(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $8Al + 18H_2O + 3KNO_3 + 5KOH = 8K[Al(OH)_4] + 3NH_3\uparrow$ (кип.).
6. $4Al$ (порошок) $+ 3O_2 = 2Al_2O_3$ (сгорание на воздухе).
7. $2Al + 3F_2 = 2AlF_3$ (600° C),
   $2Al$ (порошок) $+ 3E_2 = 2AlE_3$ (25° C; E = Cl, Br),
   $2Al$ (порошок) $+ 3I_2 = 2AlI_3$ (25° C, кат. капля H_2O).
8. $2Al + 3S = Al_2S_3$ (150—200° C).
9. $2Al$ (порошок) $+ N_2 = 2AlN$ (800—1200° C),
   $4Al + P_4 = 4AlP$ (500—800° C, в атмосфере H_2).
10. $4Al + 3C$ (графит) $= Al_4C_3$ (1500—1700° C).
11. $2Al + 6HF_{(г)} = 2AlF_3 + 3H_2$ (450—500° C),
    $2Al + 3H_2S = Al_2S_3 + 3H_2$ (600—1000° C).
12. $2Al + 2NH_3 = 2AlN + 3H_2$ (выше 600° C).
13. $8Al + 3\,(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 4Al_2O_3 + 9Fe$ (выше 2000° C).

163. Al_2O_3 — ОКСИД АЛЮМИНИЯ

Корунд, глинозем. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами, щелочами в концентрированном растворе и при спекании. Получение см. 162[6], 164[1], 165[1].

M_r = 101,96; d = 3,97; $t_{пл}$ = 2053° C; $t_{кип}$ > 3000° C.

1. $Al_2O_3 + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2AlCl_3 + 3H_2O$.
2. $Al_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2Na[Al(OH)_4]$,
   $Al_2O_3 + 2NaOH = 2NaAlO_2 + H_2O$ (900—1100° C).
3. $Al_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaAlO_2 + CO_2$ (1000—1200° C).
4. $Al_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (400—470° C),
   $Al_2O_3 + 6KHSO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$ (400—550° C).
5. $Al_2O_3 + 3N_2O_5 = 2Al(NO_3)_3$ (35—40° C).
6. $Al_2O_3 + MgO = (MgAl_2)O_4$ (1600° C).
7. $Al_2O_3 + 6HF_{(г)} = 2AlF_3 + 3H_2O$ (450—600° C).
8. $2Al_2O_3 + 9C$ (кокс) $= Al_4C_3 + 6CO$ (1800° C).
9. $Al_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2AlCl_3 + 3CO$ (800—900° C).
10. $Al_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ N_2 = 2AlN + 3CO$ (1600—1800° C).
11. $2Al_2O_3 \xrightarrow[\text{в расплаве } Na_3[AlF_6]]{\text{электролиз}} 4Al$ (катод) $+ 3O_2\uparrow$ (анод) [900° C].

164. $Al(OH)_3$ — ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Гиббсит (моноклинный), байерит (тригональный). Белый, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака, хлоридом аммония, диоксидами углерода и серы, сероводородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами в растворе и при спекании. Получение см. 168[4,5], 171[7], 176[4,6,8].

M_r = 78,00; d = 2,42.

1. $Al(OH)_3 = AlO(OH) + H_2O$ (до 200° C),
   $2Al(OH)_3 = Al_2O_3 + 3H_2O$ (выше 575° C).
2. $Al(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 31,24$,
   $Al(OH)_{3(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 14,43$.
3. $Al(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= AlCl_3 + 3H_2O$.
4. $Al(OH)_3 + NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4]$,
   $Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2H_2O$ (1000° C).
5. $Al(OH)_3 + 3HF$ (конц.) $+ 3NaF = Na_3[AlF_6]\downarrow + 3H_2O$.

165. $AlO(OH)$ — МЕТАГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ

Диаспор (α-модифнкация), бёмит (β). Белый, при нагревании разлагается. По сравнению с $Al(OH)_3$ обладает меньшей реакционной способностью. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 164[1], 168[5], 171[7].

M_r = 59,99; d = 3,01—3,35.

1. $2AlO(OH) = Al_2O_3 + H_2O$ (360—575° C).
2. $AlO(OH) + 3HCl$ (конц.) $= AlCl_3 + 2H_2O$.
3. $AlO(OH) + NaOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = Na[Al(OH)_4]$,
   $AlO(OH) + NaOH = NaAlO_2 + H_2O$ (1000° C).

166. $Al(NO_3)_3$ — НИТРАТ АЛЮМИНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Растворяется в азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 162[3], 163[5], 167[8].

M_r = 212,99; d = 1,89; $t_{пл}$(кр.) = 66° C (разл.);
$k_s = 73{,}9^{(20)}, 132{,}6^{(80)}$.

1. $4Al(NO_3)_3 = 2Al_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (150—200° C).
2. $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Al(NO_3)_3 + 9H_2O$ (до 40° C, вак.).
3. $Al(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 167[3]).
4. $Al(NO_3)_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3NaNO_3$.
5. $Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$,
   $Al(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= AlO(OH)\downarrow + 3NH_4NO_3 + H_2O$.

167. $Al_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). В кипящей воде разлагается. Не реагирует с кислотами. Полностью разлагается щелочами в растворе и при спекании, реагирует с гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 163[4].

M_r = 342,15; d = 2,71; $t_{пл}$ = 770° C (разл.); $k_s = 36{,}4^{(20)}, 73{,}1^{(80)}$.

1. $2Al_2(SO_4)_3 = 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (770—860° C).
2. $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (420° C).
3. $Al_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 2[Al(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}02$,
   $2[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$; $\lg K_c = 2{,}78$.
4. $Al_2(SO_4)_3$ (оч. разб.) $+ 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
5. $Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na[Al(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.
6. $Al_2(SO_4)_3 + 8NaOH = 2NaAlO_2 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$ (900—1000° C).

7. $Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= 2Al(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$,
$Al_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= 2AlO(OH)\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.
8. $Al_2(SO_4)_3 + 3M(NO_3)_2 = 3MSO_4\downarrow + 2Al(NO_3)_3$ (M = Ba, Pb).

168. $KAl(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ АЛЮМИНИЯ-КАЛИЯ

Алюмокалиевые квасцы (гидрат). Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по катиону алюмния). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получают совместной кристаллизацией сульфата алюминия и сульфата калия.

$M_r = 258{,}20$; $d = 2{,}75$; 1,757 (кр.); $k_s = 5{,}9^{(20)}, 71{,}0^{(80)}$.

1. $4KAl(SO_4)_2 = 2K_2SO_4 + 2Al_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (800—900° С).
2. $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ (120° С).
3. $KAl(SO_4)_2$ (разб.) $+ 12H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Al(H_2O)_6]^{3+} + 2SO_4^{2-}$,
$[Al(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}02$,
$2[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Al_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+} + 2H_2O$; $\lg K_c = 2{,}78$.
4. $KAl(SO_4)_2 + 3KOH$ (разб., хол.) $= Al(OH)_3\downarrow + 2K_2SO_4$,
$KAl(SO_4)_2 + 4KOH$ (конц.) $= K[Al(OH)_4] + 2K_2SO_4$.
5. $2KAl(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., хол.] $= 2Al(OH)_3\downarrow + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$,
$2KAl(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., гор.] $= 2AlO(OH)\downarrow + K_2SO_4 +$
$+ 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

169. $NaAlO_2$ — ДИОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Полностью разлагается водой, в сильнощелочной среде переходит в $Na[Al(OH)_4]$. Разлагается кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 25^6, $28^{17,23}$, 162^4, $163^{2,3}$, 176^1.

$M_r = 81{,}97$; $d = 2{,}693$; $t_{пл} = 1800°$ С.

1. $NaAlO_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} NaOH + Al(OH)_3\downarrow$(аморфн.).
2. $NaAlO_2 + 4H_2O = Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$ (в разб. NaOH),
$NaAlO_2 + 2H_2O = Na[Al(OH)_4]$ (в конц. NaOH).
3. $NaAlO_2 + 4HCl$ (конц.) $= NaCl + AlCl_3 + 2H_2O$.
4. $2NaAlO_2 + 3H_2O + CO_2 \xrightarrow{\tau} Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3\downarrow$ (крист.) [кип.].
5. $2NaAlO_2 + Mg(OH)_2 = 2NaOH + (MgAl_2)O_4$ (700—800° С).
шпинель

170. AlF_3 — ФТОРИД АЛЮМИНИЯ

Белый, при сильном нагреванни возгоняется без плавления. Плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей; не растворяется в жидком HF. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается гидратом аммиака. Пере-

водится в раствор действием фтороводородной кислоты и щелочей. Получение см. 162[7, 11], 163[7].

$M_r = 83,98$; $d = 2,88$; $k_s = 0,50^{(25)}, 0,89^{(75)}$.

1. $AlF_3 \cdot H_2O = AlF_3 + H_2O$ (150—200° C).
2. $AlF_3 + 3H_2O$ (пар) $= Al(OH)_3 + 3HF$ (400° C).
3. $4AlF_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3Na[AlF_4]$.
4. $AlF_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4F$.
5. $AlF_3 + 3HF$ (конц.) $= H_3[AlF_6]$, $AlF_3 + 3NaF$ (конц.) $= Na_3[AlF_6]$,
   AlF_3 (насыщ.) $+ HF_{(г)} + NH_{3(г)} = NH_4[AlF_4]\downarrow$.

171. $AlCl_3$ — ХЛОРИД АЛЮМИНИЯ

Хлоралюмиинт (гидрат). Белый, легкоплавкий, сильнолетучий. Гидролизуется («дымит») во влажном воздухе. Кристаллогидрат хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиоиу). Мало растворяется в концеитрированной хлороводородной кислоте. В горячей воде разлагается. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 162[2,7], 163[9], 164[3].

$M_r = 133,34$; $d = 2,47$; $t_{пл} = 192,6°$ C (p); $k_s = 45,9^{(20)}, 48,6^{(80)}$.

1. $2AlCl_{3(т)} \rightleftarrows Al_2Cl_{6(г)}$ (179,7° C),
   $Al_2Cl_{6(г)} \rightleftarrows 2AlCl_{3(г)}$ (440—800° C).
2. $AlCl_3 \cdot 6H_2O = AlCl(OH)_2 + 2HCl + 4H_2O$ (100—200° C),
   $2(AlCl_3 \cdot 6H_2O) = Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (200—450° C).
3. $AlCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O$ (хол.) $= [Al(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 167[3]).
4. $AlCl_3 + 3H_2O$ (гор.) $= Al(OH)_3\downarrow + 3HCl\uparrow$.
5. $AlCl_{3(т)} + 2H_2O$ (влага воздуха) $= AlCl(OH)_2 + 2HCl$.
6. $AlCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $AlCl_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 3NaCl$.
7. $AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
   $AlCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= AlO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$.
8. $AlCl_3 + Na_3PO_4 = AlPO_4$ (аморфн.) $+ 3NaCl$.
9. $AlCl_3 + 3Na[BH_4] = Al[BH_4]_3 + 3NaCl$ (45—50° C).
10. $AlCl_3 + NH_4Cl = NH_4[AlCl_4]$ (220—250° C).
11. $2AlCl_{3(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Al$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

172. Al_2S_3 — СУЛЬФИД АЛЮМИНИЯ

Белый, при сильном нагревании возгоняется, плавится под избыточным давлением N_2. Полностью гидролизуется водой, не осаждается из водного раствора. Реагирует с кислотами. Получение см. 162[8].

$M_r = 150,16$; $d = 2,02$; $t_{пл} = 1120°$ C (p).

1. $Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (комн.).
2. $Al_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2AlCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Al_2S_3 + 30HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Al(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 12H_2O$.
4. $2Al_2S_3 + 9O_2 = 2Al_2O_3 + 6SO_2$ (700—800° C).

173. Al_4C_3 — ТРИКАРБИД ТЕТРААЛЮМИНИЯ

Желтый, при прокаливании разлагается. Полностью гидролизуется водой. Разлагается разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе, восстанавливается водородом при нагревании. Легко хлорируется. Получение см. 162^{10}, 163^{8}.

$$M_r = 143{,}96; \qquad d = 2{,}36.$$

1. $Al_4C_3 = 4Al + 3C$ (графит) [выше 2200° C].
2. $Al_4C_3 + 12H_2O = 4Al(OH)_3\downarrow + 3CH_4\uparrow$.
3. $Al_4C_3 + 12HCl$ (разб.) $= 4AlCl_3 + 3CH_4\uparrow$.
4. $Al_4C_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 12H_2O = 4Na[Al(OH)_4] + 3CH_4\uparrow$.
5. $Al_4C_3 + 6H_2 = 4Al + 3CH_4$ (2200° C).
6. $Al_4C_3 + 6O_2 = 2Al_2O_3 + 3CO_2$ (650—700° C).

174. $Na_3[AlF_6]$ — ГЕКСАФТОРОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

Криолит. Белый, при нагревании плавится и разлагается. Очень плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 34^{6}, 164^{5}.

$$M_r = 209{,}94; \qquad d = 2{,}98; \qquad t_{пл} \approx 1000°\,C \text{ (разл.)}; \qquad k_s = 0{,}04^{(20)}.$$

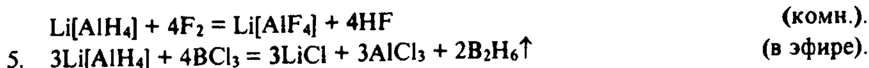
1. $Na_3[AlF_6]_ж = 3Na^+ + [AlF_6]^{3-}$ (1000° C),
   $[AlF_6]^{3-} \rightleftarrows [AlF_4]^- + 2F^-$ (выше 1000° C).
2. $2Na_3[AlF_6] + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 6NaHSO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 12HF\uparrow$.
3. $Na_3[AlF_6] + 4NaOH$ (конц.) $= Na[Al(OH)_4] + 6NaF$.
4. $Na_3[AlF_6] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 3NaOH + Al(OH)_3\downarrow + 6NH_4F$.

175. $Li[AlH_4]$ — ТЕТРАГИДРИДОАЛЮМИНАТ(III) ЛИТИЯ

Алюмогидрид (аланат) лития. Белый, разлагается при нагреванин. Реакционноспособный, окисляется O_2 воздуха. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами, хлоридами неметаллов. Получение см. 9^{14}.

$$M_r = 37{,}96; \qquad d = 0{,}72.$$

1. $2Li[AlH_4] = 2LiH + 2Al + 3H_2$ (125—170° C).
2. $Li[AlH_4] + 4H_2O = LiOH + Al(OH)_3\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $Li[AlH_4] + 4HCl$ (разб.) $= LiCl + AlCl_3 + 4H_2\uparrow$.
4. $2Li[AlH_4] + 4O_2 = Li_2O + Al_2O_3 + 4H_2O$ (выше 150° C).

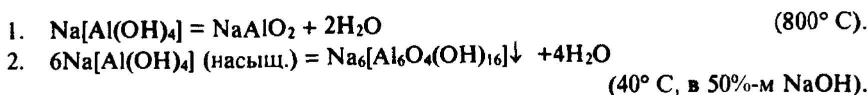

$Li[AlH_4] + 4F_2 = Li[AlF_4] + 4HF$ (комн.).

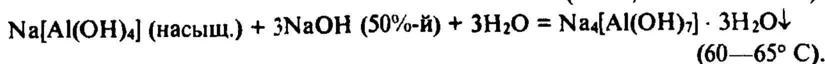
5. $3Li[AlH_4] + 4BCl_3 = 3LiCl + 3AlCl_3 + 2B_2H_6\uparrow$ (в эфире).

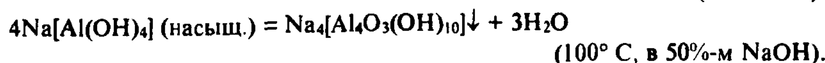
176. $Na[Al(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОАЛЮМИНАТ(III) НАТРИЯ

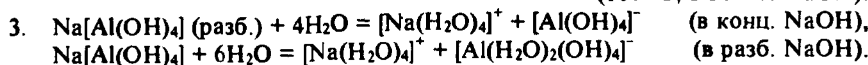
В свободном виде не выделен. Существует при комнатной температуре в концентрированном растворе гидроксида натрия. При нагревании состав аниона усложняется. При кристаллизации выделены $Na_4[Al(OH)_7]$, $Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]$ и $Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]$. Разлагается при разбавлении раствора водой и обработке кислотами. Реагирует с карбонатом аммония, хлоридом алюминия. Получение см. 28[17, 24, 28], 162[4], 164[3], 169[2].

$$M_r = 118,00.$$

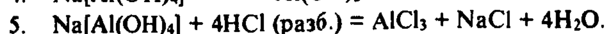

1. $Na[Al(OH)_4] = NaAlO_2 + 2H_2O$ (800° С).
2. $6Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) $= Na_6[Al_6O_4(OH)_{16}]\downarrow + 4H_2O$ (40° С, в 50%-м NaOH).

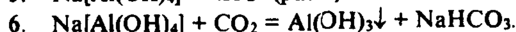

$Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) + $3NaOH$ (50%-й) $+ 3H_2O = Na_4[Al(OH)_7] \cdot 3H_2O\downarrow$ (60—65° С).

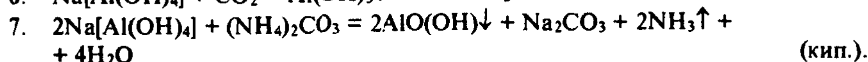

$4Na[Al(OH)_4]$ (насыщ.) $= Na_4[Al_4O_3(OH)_{10}]\downarrow + 3H_2O$ (100° С, в 50%-м NaOH).


3. $Na[Al(OH)_4]$ (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [Al(OH)_4]^-$ (в конц. NaOH),
   $Na[Al(OH)_4] + 6H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [Al(H_2O)_2(OH)_4]^-$ (в разб. NaOH).


4. $Na[Al(OH)_4] \xrightarrow{\tau} Al(OH)_3\downarrow + NaOH$ (разбавление водой).


5. $Na[Al(OH)_4] + 4HCl$ (разб.) $= AlCl_3 + NaCl + 4H_2O$.


6. $Na[Al(OH)_4] + CO_2 = Al(OH)_3\downarrow + NaHCO_3$.


7. $2Na[Al(OH)_4] + (NH_4)_2CO_3 = 2AlO(OH)\downarrow + Na_2CO_3 + 2NH_3\uparrow +$
   $+ 4H_2O$ (кип.).


8. $3Na[Al(OH)_4] + AlCl_3$ (конц.) $= 4Al(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.

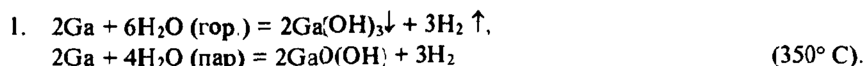
ГАЛЛИЙ

177. Ga — ГАЛЛИЙ

Серебристо-белый с голубоватым оттенком, легкоплавкий, очень мягкий, пластичный металл. В твердом и жидком состояниях образован молекулами Ga_2, газ — одноатомный. Пассивируется в холодной воде (образуется устойчивая оксидная пленка). Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, сильными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, неметаллами. Получение см. 178[3], 182[9].

$M_r = 69,723$; $d = 5,904$. $6,0948^{(30)}$; $t_{пл} = 29,78$° С;

$$t_{кип} = 2403° С.$$


1. $2Ga + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$,
   $2Ga + 4H_2O$ (пар) $= 2GaO(OH) + 3H_2$ (350° С).

2. $2Ga + 6HCl$ (разб.) $= 2GaCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ga + 6HNO_3$ (конц.) $= Ga(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $2Ga + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 6H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow$,
   $2Ga + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $+ 6H_2O = 2NH_4[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $2Ga + 2Na_2CO_3$ (конц.) $+ 8H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3H_2\uparrow + 2NaHCO_3$.
6. $2Ga + O_2 = 2GaO$? (сгорание на воздухе).
7. $2Ga + 3Cl_2 = 2GaCl_3$ (80—200° С).
8. $2Ga + 3S = Ga_2S_3$ (800° С).
9. $2Ga + 3H_2S = Ga_2S_3 + 3H_2$ (250—350° С).
10. $2Ga + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2$ (1050—1200° С).

178. Ga_2O_3 — ОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, нелетучий. Полупроводиик. Не реагирует с водой. В прокаленном виде химически пассивен. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор концентрированными кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 179[1], 180[1], 181[1], 183[6].

$M_r = 187{,}44$; $d = 5{,}88$; $t_{пл} \approx 1725°$ С(p).

1. $Ga_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2GaCl_3 + 3H_2O$.
2. $Ga_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2Na[Ga(OH)_4]$,
   $Ga_2O_3 + 2NaOH = 2NaGaO_2 + H_2O$ (выше 150° С).
3. $Ga_2O_3 + 3H_2 = 2Ga + 3H_2O$ (700° С).
4. $Ga_2O_3 + 3SCl_2O = 2GaCl_3 + 3SO_2$ (200° С),
   $Ga_2O_3 + 6NH_4Cl = 2GaCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (250° С).
5. $Ga_2O_3 + 6NaHSO_4 = Ga_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$ (350—400° С).
6. $Ga_2O_3 + ZnCO_3 = (ZnGa_2)O_4 + CO_2$ (900—1000° С).
7. $Ga_2O_3 + 3H_2S = Ga_2S_3 + 3H_2O$ (600—700° С).
8. $Ga_2O_3 + 2NH_3 = 2GaN + 3H_2O$ (1000—1200° С).
9. $Ga_2O_3 + 4Ga = 3Ga_2O$ (500° С).

179. $Ga(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ГАЛЛИЯ(III)

Зёнгеит. Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде, осаждается из раствора в слабокислотной и слабощелочной среде. Проявляет амфотерные свойства; переводится в раствор кислотами, щелочами, концентрированным гидратом аммиака. Получение см. 177[1], 180[4, 5, 8], 181[4, 5], 182[5, 6], 183[2].

$M_r = 120{,}74$.

1. $Ga(OH)_3 = GaO(OH) + H_2O$ (80—400° С),
   $2Ga(OH)_3 = Ga_2O_3 + 3H_2O$ (540—600° С).
2. $Ga(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 35{,}39$,
   $Ga(OH)_{3(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_2(OH)_4]^- + H_3O^+$; $pПР^{25} = 10{,}54$.

3. $Ga(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= GaCl_3 + 3H_2O$.
4. $Ga(OH)_3 + NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Ga(OH)_4]$,
   $Ga(OH)_3 + NaOH = NaGaO_2 + 2H_2O$ (выше 150° С).
5. $Ga(OH)_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц., хол.) $= NH_4[Ga(OH)_4]$.

180. $Ga(NO_3)_3$ — НИТРАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 177^3.

$$M_r = 255{,}74; \qquad k_s = 181^{(20)}.$$

1. $4Ga(NO_3)_3 = 2Ga_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (110— 200° С).
2. $Ga(NO_3)_3 \cdot 9H_2O = Ga(NO_3)_3 + 9H_2O$ (40— 60° С, вак.).
3. $Ga(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[Ga(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ga(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}81$.
4. $Ga(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ga(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Ga(NO_3)_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Ga(OH)_4] + 3NaNO_3$.
5. $Ga(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Ga(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$,
   $Ga(NO_3)_3 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= NH_4[Ga(OH)_4] + 3NH_4NO_3$.
6. $Ga(NO_3)_3 + 3HF$ (разб.) $= GaF_3\downarrow + 3HNO_3$.
7. $Ga(NO_3)_3 + K_3PO_4 = GaPO_4\downarrow + 3KNO_3$.
8. $2Ga(NO_3)_3 + 6H_2O + 3Na_2S = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaNO_3$.

181. $Ga_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ГАЛЛИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Образует двойные соли — квасцы. Получение см. 178^5.

$$M_r = 427{,}63; \qquad k_s = 92^{(20)}.$$

1. $2Ga_2(SO_4)_3 = 2Ga_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (520—700° С).
2. $Ga_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Ga_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (40—360° С, вак.).
3. $Ga_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 180^3).
4. $Ga_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Ga_2(SO_4)_3 + 8NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na[Ga(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.
5. $Ga_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Ga(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$,
   $Ga_2(SO_4)_3 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $= 2NH_4[Ga(OH)_4] + 3(NH_4)_2SO_4$.
6. $Ga_2(SO_4)_3 + M_2SO_4 + 24H_2O = 2\{MGa(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$.
   ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

182. $GaCl_3$ — ХЛОРИД ГАЛЛИЯ(III)

Белый, низкоплавкий, летучий; в газе димеризуется. Неустойчив во влажном воздухе. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону). Реаги-

рует с горячей водой, концентрированной хлороводородиой кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 177[2,7], 178[1,4], 179[3], 183[3].

$M_r = 176,08$; $d = 2,47$; $t_{пл} = 77,8°$ C; $t_{кип} = 201,3°$ C.

1. $GaCl_3 \cdot H_2O = Ga(Cl)O + 2HCl$ (выше 300° С).
2. $GaCl_3$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[Ga(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 180[3]).
3. $GaCl_3 + 2H_2O$ (гор.) = $GaCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
   $GaCl_3 + 2H_2O$ (пар) = $GaO(OH) + 3HCl$ (350° С).
4. $GaCl_3 + HCl$ (конц.) = $H[GaCl_4]$ (комн., в 6 M HCl).
5. $GaCl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Ga(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $GaCl_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) = $Na[Ga(OH)_4] + 3NaCl$.
6. $GaCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Ga(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
   $GaCl_3 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] = $NH_4[Ga(OH)_4] + 3NH_4Cl$.
7. $GaCl_3 + 4LiH = Li[GaH_4] + 3LiCl\downarrow$ (до 10° С, в эфире).
8. $4GaCl_3 + 2Ga = 3(Ga^+)[GaCl_4]$ (до 150° С).
9. $2GaCl_{3(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Ga\downarrow$ (катод) + $3Cl_2\uparrow$ (анод).

183. Ga_2S_3 — СУЛЬФИД ГАЛЛИЯ(III)

Ярко-желтый, плавится без разложеиия под избыточным давлением пара серы; при дальнейшем нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой, не осаждается из раствора. Реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 177[8,9], 178[7].

$M_r = 235,64$; $d = 3,747$; $t_{пл} = 1125°$ C(*р*).

1. $Ga_2S_3 = Ga_2S_2 + S$ (950—1300° С).
2. $Ga_2S_3 + 6H_2O = 2Ga(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
3. $Ga_2S_3 + 6HCl$ (разб.) = $2GaCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
4. $Ga_2S_3 + 5NaOH$ (конц., гор.) + $3H_2O = 2Na[Ga(OH)_4] + 3NaHS$.
5. $Ga_2S_3 + Na_2S = 2Na[GaS_2]$ (700—800° С).
6. $2Ga_2S_3 + 9O_2 = 2Ga_2O_3 + 6SO_2$ (500— 750° С).

ИНДИЙ

184. In — ИНДИЙ

Серебристо-белый, очень мягкий, пластичный, легкоплавкий металл. Не изменяется во влажном воздухе. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель, окисляется кислотами, кислородом, другими неметаллами. Получение см. 185[4,5], 188[8].

$M_r = 114,82$; $d = 7,30$; $t_{пл} = 156,634°$ C; $t_{кип} = 2024°$ C.

1. $2In + 6HCl$ (разб.) = $2InCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $In + 2HCl_{(г)} = InCl_{2(г)} + H_2$ (700—970° С).

2. $In + 4HNO_3$ (разб., гор.) = $In(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $4In + 3O_2 = 2In_2O_3$ (800° С, сжигание на воздухе).
4. $2In + 3Cl_2 = 2InCl_3$ (120—150° С).
5. $2In + 3S = In_2S_3$ (1050—1100° С).
6. $2In + CO_2 = In_2O$ (черн.) + CO (850° С).
7. $2In + H_2S = In_2S + H_2$ (700—800° С).

185. In_2O_3 — ОКСИД ИНДИЯ(III)

Светло-желтый (при высокой температуре — коричневый), малолетучий, плавится под избыточным давлением O_2, полупроводник *n*-типа. В прокаленном виде не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Восстанавливается водородом и углеродом. Получение см. 184[3], 186[1], 187[1], 188[1], 190[4].

$M_r = 277,64$; $d = 7,179$; $t_{пл} = 1910°$ С (*р*); $t_{кип} \approx 3300°$ С.

1. $In_2O_{3(т)} \rightleftarrows In_2O_{3(г)} \rightleftarrows In_2O_{(г)} + O_2$ (1200—1700° С).
2. $In_2O_3 + 6HCl$ (разб., гор.) = $2InCl_3 + 3H_2O$.
3. $In_2O_3 + 2NaOH = 2NaInO_2 + H_2O$ (500—600° С).
4. $In_2O_3 + 3H_2 = 2In + 3H_2O$ (700° С).
5. $In_2O_3 + 3C$ (графит) = $2In + 3CO$ (800—900° С).
6. $2In_2O_3 + 3C$ (графит) + $6Cl_2 = 4InCl_3 + 3CO_2$ (500° С).
7. $In_2O_3 + 2NH_3 = InN + 3H_2O$ (600—630° С).
8. $In_2O_3 + 3H_2S = In_2S_3 + 3H_2O$ (500—700° С).

186. $In(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ИНДИЯ(III)

Джалиндит. Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде; не реагирует со щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Получение см. 187[4, 5], 188[5,6], 189[3, 4].

$M_r = 165,84$; $d = 4,33$; $рПР^{25} = 36,89$.

1. $2In(OH)_3 = In_2O_3 + 3H_2O$ (340—850° С).
2. $In(OH)_3 + 3HNO_3$ (разб.) = $In(NO_3)_3 + 3H_2O$,
   $2In(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) = $In_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.
3. $In(OH)_3 + NaOH = NaInO_2 + 2H_2O$ (400—550° С).

187. $In(NO_3)_3$ — НИТРАТ ИНДИЯ(III)

Белый, малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 184[2], 186[2].

$M_r = 300{,}83$.

1. $2In(NO_3)_3 = 2In(NO_3)O + 4NO_2 + O_2$ (100—160° C),
   $4In(NO_3)_3 = 2In_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (230—250° C).
2. $In(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = In(NO_3)_3 + 5H_2O$ (60° C, вак.).
3. $In(NO_3)_3$ (разб.) + $6H_2O = [In(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [In(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}58$.
4. $In(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) = $In(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
5. $In(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $In(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $In(NO_3)_3 + 3KIO_3 = In(IO_3)_3\downarrow + 3KNO_3$.

188. $In_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИНДИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 186^2.

$M_r = 517{,}83$; $d = 3{,}438$ (кр.); $k_s = 117^{(20)}$.

1. $2In_2(SO_4)_3 = 2In_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 600° C).
2. $In_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = In_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (200° C, вак).
3. $In_2(SO_4)_3$ (разб.) + $12H_2O = 2[In(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [In(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}58$,
   $[In(H_2O)_6]^{3+} + SO_4^{2-} \rightleftarrows [In(H_2O)_4(SO_4)]^+ + 2H_2O$; $\lg K_у = 3{,}04$.
4. $In_2(SO_4)_3$ (конц.) + H_2SO_4 (конц.) = $2H[In(SO_4)_2]$.
5. $In_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) = $2In(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $In_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $2In(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
7. $In_2(SO_4)_3 + 3H_2S = In_2S_3\downarrow + 3H_2SO_4$.
8. $2In_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 4In$ (катод) + $3O_2\uparrow$ (анод) + $6H_2SO_4$.

189. $InCl_3$ — ХЛОРИД ИНДИЯ (III)

Белый, летучий, плавится без разложения под избыточным давлением Cl_2. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. $184^{1,4}$, $185^{2,6}$, 190^1.

$M_r = 221{,}18$; $d = 3{,}46$; $t_{пл} = 583°$ C (p); $k_s = 191{,}1^{(22)}, 373{,}7^{(80)}$.

1. $InCl_3 \cdot 4H_2O = In(Cl)O + 2HCl + 3H_2O$ (56— 200° C).
2. $InCl_3$ (разб.) + $6H_2O = [In(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 187^3).
3. $InCl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $In(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
4. $InCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $In(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $InCl_3 + 4NH_{3(г)} = InN + 3NH_4Cl$ (600° C, в присутствии NH_4F).

6. $InCl_3 + 3HF = InF_3\downarrow + 3HCl$, $InCl_3 + 3CsCl = Cs_3[InCl_6]\downarrow$.
7. $2InCl_3 + 3H_2S = In_2S_3\downarrow + 6HCl$.
8. $InCl_3 + 3KCN = In(CN)_3\downarrow + 3KCl$.
9. $InCl_3 + K_3PO_4 = InPO_4\downarrow + 3KCl$.
10. $InCl_3 + 3LiH = InH_3\downarrow + 3LiCl$ (в эфире).

190. In_2S_3 — СУЛЬФИД ИНДИЯ(III)

Темно-красный или желтый (мелкокристаллический), нелетучий, термически устойчивый, полупроводник. Не растворяется в воде, не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается в концентрированных кислотах, щелочах, реагирует с сульфидами щелочных металлов в жестких условиях. Получение см. 184[5], 185[8], 188[7], 189[7].

$M_r = 325,84$; $d = 4,648$; $t_{пл} = 1072°$ C; $рПР^{25} = 83,04$.

1. $In_2S_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2InCl_3 + 3H_2S\uparrow$ (кип.).
2. $In_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2In(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$ (кип.).
3. $In_2S_3 + 3NaOH$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = 2In(OH)_3\downarrow + 3NaHS$.
4. $2In_2S_3 + 9O_2 = 2In_2O_3 + 6SO_2$ (выше 650° C).
5. $In_2S_3 + 3Na_2S$ (конц.) $= 2Na_3[InS_3]_{(p)}$ (комн.),
$In_2S_3 + Na_2S$ (конц.) $= 2Na[InS_2]$ (120—140° C, p).

ТАЛЛИЙ

191. Tl — ТАЛЛИЙ

Серебристо-белый металл, пластичный, очень мягкий, легкоплавкий. На воздухе покрывается оксидной пленкой. В компактном виде не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется серной и азотной кислотами, пероксидом водорода, хлором. Получение см. 192[1, 4], 198[5], 199[4].

$M_r = 204,383$; $d = 11,84$; $t_{пл} = 303,6°$ C; $t_{кип} = 1457°$ C.

1. $2Tl + H_2SO_4$ (разб., хол.) $= Tl_2SO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
2. $3Tl + 4HNO_3$ (разб., гор.) $= 3TlNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$,
$Tl + 6HNO_3$ (конц., гор.) $= Tl(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $4Tl + 2O_2 = Tl_2O + Tl_2O_3$ (400° C, сгорание на воздухе),
$4Tl + 2H_2O + O_2 = 4TlOH$ (50—70° C),
4. $2Tl + 3H_2O_2$ (конц.) $= Tl_2O_3\downarrow + 3H_2O$.
5. $2Tl + Cl_2 = 2TlCl$ (комн.),
$2Tl + 2HCl$ (конц.) $+ 3Cl_2 = 2H[TlCl_4]$.
6. $2Tl + S = Tl_2S$ (320° C, в атмосфере H_2),
$2Tl + 3S = Tl_2S_3$ (200—250° C).

192. Tl_2O — ОКСИД ТАЛЛИЯ(I)

Темно-бурый (до черного), летучий в вакууме. На воздухе частично окисляется. Проявляет оснóвные свойства; реагирует с водой (образуется щелочной раствор), кислотами. Восстанавливается водородом и монооксидом углерода, полностью окисляется кислородом при слабом нагревании. Получение см. 193[1,7], 194[1,2], 195[1], 196[1].

$M_r = 424,77$; $d = 9,52$; $t_{пл} = 303°$ C; $t_{кип} \approx 1100°$ C.

1. $Tl_2O_{(т)} = Tl_2O_{(г)} \rightleftarrows Tl + O_2$ (выше 1300° C).
2. $Tl_2O + H_2O = 2TlOH$.
3. $Tl_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2TlCl\downarrow + H_2O$, $Tl_2O + 2HNO_3 = 2TlNO_3 + H_2O$.
4. $Tl_2O + H_2 = 2Tl + H_2O$ (выше 500° C),
   $Tl_2O + CO = 2Tl + CO_2$ (250— 325° C).
5. $Tl_2O + O_2 = Tl_2O_3$ (до 200° C).

193. Tl_2O_3 — ОКСИД ТАЛЛИЯ(III)

Авицениит. Коричнево-черный, малолетучий, плавится без разложения под избыточным давлением O_2, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Из растворов солей таллия(III) осаждается в виде полигидрата. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании. Сильный окислитель. Получение см. 191[3,4], 196[8], 197[1,3,5], 200[4,6].

$M_r = 456,76$; $d = 10,11$; $t_{пл} = 717°$ C(p).

1. $Tl_2O_3 = Tl_2O + O_2$ (500—1000° C).
2. $Tl_2O_3 \cdot nH_2O = Tl_2O_3 + nH_2O$ (до 300° C, вак.).
3. $Tl_2O_3 + 8HCl$ (конц.) $= 2H[TlCl_4] + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $Tl_2O_3 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= 2H[Tl(SO_4)_2]$ {или $Tl(HSO_4)SO_4$}$\downarrow + 3H_2O$.
5. $Tl_2O_3 + 6HNO_3$ (конц.) $= 2Tl(NO_3)_3 + 3H_2O$.
6. $Tl_2O_3 + 2MOH = MTlO_2 + H_2O$ (450—575° C; M = Li, Na, K, Rb).
7. $Tl_2O_3 + 2H_2 = Tl_2O + 2H_2O$ (150—185° C).
8. $Tl_2O_3 + 3F_2 = 2TlF_3 + 3O_2$ (до 550° C).
9. $2Tl_2O_3 + 5S$ (порошок) $= 2Tl_2S + 3SO_2$ (комн.).
10. $Tl_2O_3 + H_2O_2 = 2TlOH + O_2\uparrow + H_2O$.

194. TlOH — ГИДРОКСИД ТАЛЛИЯ (I)

Светло-желтый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде, образует щелочной раствор. Проявляет сильноoснóвные свойства; реагирует с кислотами, амфотерными гидроксидами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 191[3], 192[2], 198[4].

$M_r = 221,39$; $d = 7,44$; $t_{пл} = 125°$ C (разл.); $k_s = 34,3^{(18)}$, $126,1^{(90)}$.

1. $2TlOH = Tl_2O + H_2O$ (выше 125° С).
2. $TlOH \cdot 2H_2O = TlOH + 2H_2O$ (45—60° С, вак.),
   $2\{TlOH \cdot 2H_2O\} = Tl_2O + 5H_2O$ (140° С).
3. $TlOH$ (разб.) $+ nH_2O = [Tl(H_2O)_n]^+ + OH^-$.
4. $TlOH + HCl$ (разб.) $= TlCl\downarrow + H_2O$,
   $TlOH + HNO_3$ (разб.) $= TlNO_3 + H_2O$.
5. $2TlOH$ (разб.) $+ Zn(NO_3)_2 = Zn(OH)_2\downarrow + 2TlNO_3$,
   $2TlOH$ (конц.) $+ Zn(OH)_2 = Tl_2[Zn(OH)_4] + 2TlNO_3$.
6. $2TlOH + O_2 = Tl_2O_3 + H_2O$ (200° С),
   $2TlOH + 4NaOH + 2Cl_2 = Tl_2O_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$.
7. $TlOH$ (разб.) $+ CO_2 = TlHCO_3\downarrow$,
   $2TlOH + CO_2 = Tl_2CO_3\downarrow + H_2O$ (в этаноле).

195. Tl_2CO_3 — КАРБОНАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, плавится без разложения, при последующем нагревании разлагается. Растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 194^7.

$M_r = 468,77$; $d = 7,11$; $t_{пл} = 272°$ С; $k_s = 5,23^{(18)}, 27,2^{(100)}$.

1. $Tl_2CO_3 = Tl_2O + CO_2$ (300—360° С).
2. Tl_2CO_3 (разб.) $+ 2nH_2O = 2[Tl(H_2O)_n]^+ + CO_3^{2-}$,
   $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3,67$.
3. $Tl_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2TlCl\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
4. Tl_2CO_3 (разб.) $+ H_2O + CO_2 = 2TlHCO_3\downarrow$.

196. $TlNO_3$ — НИТРАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет), растворимость сильно увеличивается с ростом температуры. Кристаллогидратов не образует. Восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 191^2, $194^{4,5}$.

$M_r = 266,39$; $d = 5,556$; $t_{пл} = 206,5°$ С; $k_s = 9,55^{(20)}, 111^{(80)}$.

1. $4TlNO_3 = Tl_2O_3 + Tl_2O + 4NO_2$ (250—350° С),
   $4TlNO_3 = 2Tl_2O + 4NO_2 + O_2$ (выше 500° С).
2. $TlNO_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Tl(H_2O)_n]^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $TlNO_3 + 4HNO_3$ (конц.) $= Tl(NO_3)_3 + 2NO_2 + 2H_2O$.
4. $TlNO_3 + NaCl = TlCl\downarrow + NaNO_3$.
5. $2TlNO_3 + H_2S = Tl_2S\downarrow + 2HNO_3$.
6. $3TlNO_3 + Na_3PO_4 = Tl_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $2TlNO_3 + K_2CrO_4 = Tl_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$,

$2TlNO_3 + K_2Cr_2O_7 = Tl_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$.

8. $5TlNO_3 + 16HNO_3 + 2KMnO_4 = 5Tl(NO_3)_3 + 2Mn(NO_3)_2 + 8H_2O + 2KNO_3$.

197. $Tl(NO_3)_3$ — НИТРАТ ТАЛЛИЯ(III)

Белый (в виде кристаллогидрата), на воздухе при комнатной температуре разлагается частично, при нагревании — полностью. Устойчив в подкисленном концентрированном растворе, гидролизуется в разбавленном растворе. Хорошо растворяется в азотной кислоте. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 191^2, 193^5, 196^3.

$$M_r = 390{,}40; \qquad t_{пл} = 102°\ C\ (кр.).$$

1. $4\{Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O\} = 2Tl_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 12H_2O$ (300° C).
2. $Tl(NO_3)_3$ (конц.) $+ 6H_2O = [Tl(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (в разб. HNO_3),

   $[Tl(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Tl(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}24$.
3. $2Tl(NO_3)_3$ (разб.) $+ 3H_2O = Tl_2O_3\downarrow + 6HNO_3$.
4. $Tl(NO_3)_3 + 3HCl$ (конц.) $= TlCl\downarrow + Cl_2\uparrow + 3HNO_3$.
5. $2Tl(NO_3)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Tl_2O_3\downarrow + 6NaNO_3 + 3H_2O$.
6. $2Tl(NO_3)_3 + 3H_2S = Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6HNO_3$.
7. $Tl(NO_3)_3 + H_2O + K_2SO_3 = TlNO_3 + K_2SO_4 + 2HNO_3$.

198. Tl_2SO_4 — СУЛЬФАТ ТАЛЛИЯ(I)

Белый, летучий (выше температуры плавления), термически устойчивый. Умеренно растворяется в холодной воде (гидролиза нет), лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Мало растворяется в разбавленной серной кислоте. Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 191^1, 201^3.

$$M_r = 504{,}83; \quad d = 6{,}765; \quad t_{пл} = 632°\ C; \quad k_s = 4{,}87^{(20)},\ 14{,}61^{(80)}.$$

1. Tl_2SO_4 (разб.) $+ 2nH_2O = 2[Tl(H_2O)_n]^+ + SO_4^{2-}$ (pH 7).
2. $Tl_2SO_4 + 2HCl$ (конц.) $= 2TlCl\downarrow + H_2SO_4$.
3. $Tl_2SO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= 2TlHSO_4$ (20—40° C).
4. $Tl_2SO_4 + Ba(OH)_2 = 2TlOH + BaSO_4\downarrow$.
5. $2Tl_2SO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 4Tl\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$.

199. $TlCl$ — ХЛОРИД ТАЛЛИЯ(I)

Белый, летучий при умеренном нагревании, светочувствительный. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с серной кислотой, окисляется азотной кислотой и хлором. Восстанавливается водородом. Получение см. 191^5, 195^3, 196^4, 197^4, 198^2.

$M_r = 239{,}84$; $d = 7{,}0$; $t_{пл} = 431°$ C; $t_{кип} = 818°$ C;
$k_s = 0{,}32^{(20)}$, $1{,}60^{(80)}$.

1. $2TlCl \rightleftarrows TlCl_{1-x}$ (фиол.) + $0{,}5xCl_2$ (на свету, комн.).
2. $TlCl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $TlHSO_{4(р)} + HCl\uparrow$ (20— 40° С).
3. $TlCl + 5HNO_3$ (конц.) = $Tl(NO_3)_3 + 2NO_2\uparrow + HCl + 2H_2O$.
4. $2TlCl + H_2 = 2Tl + 2HCl$ (650—750° С).
5. $3TlCl + 6HCl$ (конц.) + $8KCl + KClO_3 = 3K_3[TlCl_6] + 3H_2O$.
6. $TlCl$ (суспензия) + $Cl_2 = TlCl_3$ (комн.).

200. $TlCl_3$ — ХЛОРИД ТАЛЛИЯ(III)

Белый, разлагается при нагревании. В подкисленном концентрированном растворе устойчив, в разбавленном растворе полиостью разлагается. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Окислитель. Получение см. 199[6].

$M_r = 310{,}74$; $d = 3{,}03$ (кр.); $t_{пл} = 155°$ С (разл.);
$k_s = 60{,}3^{(20)}$.

1. $2TlCl_3 = Tl[Tl^{III}Cl_4] + Cl_2$ (выше 40° С),
   $TlCl_3 = TlCl + Cl_2$ (выше 150° С).
2. $TlCl_3 \cdot 4H_2O = TlCl_3 + 4H_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4).
3. $TlCl_3$ (конц.) + $3H_2O$ (хол.). = $[Tl(H_2O)_3Cl_3]$ (в разб. HCl),
   $2[Tl(H_2O)_3Cl_3] \rightleftarrows [Tl(H_2O)_4Cl_2]^+ + [TlCl_4]^- + 2H_2O$; $pK_c = 0{,}5$.
4. $2TlCl_3$ (разб.) + $3H_2O$ (гор.) = $Tl_2O_3\downarrow + 6HCl$.
5. $TlCl_3 + HCl$ (конц.) = $H[TlCl_4]$.
6. $2TlCl_3 + 6NaOH$ (разб.) = $Tl_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
7. $2TlCl_3 + 3H_2S = Tl_2S\downarrow + 2S\downarrow + 6HCl$.
8. $TlCl_3 + 3KCl$ (конц.) = $K_3[TlCl_6]$, $2TlCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Tl_2Cl_9]$.
9. $TlCl_3$ (конц.) + $2Tl$ (порошок) = $3TlCl\downarrow$.

201. Tl_2S — СУЛЬФИД ТАЛЛИЯ(I)

Черный с синим оттенком, мягкий и жирный на ощупь (как графит), летучий. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует со щелочами. Разлагается кислотами. Легко окисляется на воздухе. Получение см. 191[6], 196[5].

$M_r = 440{,}83$; $d = 8{,}39$; $t_{пл} = 448{,}9°$ С;
$t_{кип} = 1177°$ С; $k_s = 0{,}02^{(20)}$.

1. $Tl_2S + 2HCl = 2TlCl\downarrow + H_2S\uparrow$.
2. $Tl_2S + 4HNO_3$ (конц., хол.) = $2TlNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,
   $Tl_2S + 18HNO_3$ (конц., гор.) = $2Tl(NO_3)_3 + 12NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 8H_2O$.
3. $Tl_2S + 2O_2 = Tl_2SO_4$ (250° С).

ЭЛЕМЕНТЫ IVA-ГРУППЫ

УГЛЕРОД

202. C — ГРАФИТ

Неметалл. Устойчивая форма существования элемента углерод (α-C). Известны также термодинамически метастабильные формы: β-C — алмаз, $(C_2)_n$ — карбин, C_{60} и C_{70} — фуллерены. Графит — серо-черный, с металлическим блеском, жирный на ощупь, мягкий, обладает электропроводнмостью. Химнчески активеи (в отличие от алмаза и карбина); реагнрует с водородом, кнслородом, фтором, серой, металлами. Типичный восстановитель; реагирует с водяным паром, концентрнрованной азотной кислотой, окcндамн металлов. Получение в промышленностн — пиролиз каменного угля нлн углеводородов.

$M_r = 12{,}011$; $d = 2{,}27$; $t_{пл} \approx 3800°$ C; $t_{кип} \approx 4000°$ C.

1. $C + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows CO + H_2$ (800—1000° C).
2. $C + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $C + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= CO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $C + 2H_2 = CH_4$ (600° C, p, кат. Pt),
   $2C + H_2 = C_2H_2$ (1500—2000° C).
4. $C + O_2 = CO_2$ (600— 700° C, сжигание на воздухе),
   $2C + O_2 = 2CO$ (выше 1000° C).
5. $C + 2F_2 = CF_4$ (выше 900° C).
6. $C + 2S = CS_2$ (700—800 ° C).
7. $2C + N_2 \rightleftarrows C_2N_2$ (электрнч. разряд),
   $2C + H_2 + N_2 = 2HCN$ (выше 1800° C).
8. $C + Si = SiC$ (1200—1300° C).
9. $2C + Ca = CaC_2$ (550° C).
10. $C + 2PbO = 2Pb + CO_2$ (600 ° C).
11. $2C + Na_2SO_4 = Na_2S + 2CO_2$ (600° C),
    $2C + Na_2CO_3 = 2Na + 3CO$ (900—1000° C).
12. $3C + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 2K_2Cr_2O_7$ (конц.) $= 3CO_2\uparrow + 2Cr_2(SO_4)_3 + 2K_2SO_4 +$
    $+ 8H_2O$.
13. $C \xrightarrow{HNO_3 + H_2SO_4 + KClO_3(KMnO_4)} \underset{\text{оксиды графита}}{C_nO}$ ($n = 2 \div 2{,}75$; комн.).
14. $2C + nF_2 = 2CF_n$ (фторнды графита) [$n \leq 1{,}12$; 450° C],
    $8C + F_2 = 2(C_4^+)(F^-)$ [комн., в атмосфере HF].
15. $(8 + x)C + M = MC_{8+x}$ (графитиды) [M = K, Rb, Cs; до 150° C].
16. C(алмаз) $\xrightarrow{\tau}$ C(графит) [выше 1200° C],
    $(C_2)_n$ (карбин) $\xrightarrow{\tau}$ $2n$C (графит) [2300° C].

203. CO — МОНООКСИД УГЛЕРОДА

Угарный газ. Бесцветный, без запаха, легче воздуха. Плохо растворяется в воде (растворимость повышается в присутствии NH_3, HCl). Химически активен при высоких температурах; сильный восстановитель. Реагирует с кислородом, хлором, серой, аммиаком, щелочами, металлами. Получение в промышленности — газификация твердых топлив (продукт — синтез-газ CO + H_2), в лаборатории — разложение муравьиной кислоты HCOOH.

M_r = 28,01; ρ = 1,250 г/л (н. у.); $t_{кип}$ = –191,5° C;
$\nu_s = 2{,}32^{(20)}$, $1{,}43^{(80)}$.

1. $CO + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows CO_2 + H_2$ (выше 230° C, кат. Fe_2O_3).
2. $CO + NaOH = Na(HCOO)$ [120— 130° C, *p*].
3. $CO + H_2 = CH_4 + H_2O$ (150— 200° C, кат. Ni),
   $CO + 2H_2 = CH_3OH$ (250— 300° C, *p*, кат. CuO/Cr_2O_3).
4. $2CO + O_2 = 2CO_2$ (комн., кат. MnO_2/CuO),
   $2CO + O_2 = 2CO_2$ (сжигание на воздухе).
5. $CO + Cl_2 = CCl_2O$ (125— 150° C, кат. C/Pt).
6. $CO + S = CSO$ (350° C, кат. C).
7. $CO + NH_3 = HCN + H_2O$ (500—800° C, кат. Al_2O_3/ThO_2),
   $CO + NH_3 \cdot H_2O$ (гор.) $= NH_4(HCOO)$.
8. $5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$.
9. $CO + H_2O$ (пар) $+ CaO = CaCO_3 + H_2$ (400—500° C).
10. $4CO + Ni = [Ni(CO)_4]$ (50—100° C).
11. $5CO + Fe = [Fe(CO)_5]$ (100— 200° C, *p*).
12. $CO + PdCl_2 + H_2O = Pd\downarrow + CO_2\uparrow + 2HCl$.
13. $3CO + H_2O + KOH + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + 3KHCO_3$ (кат. Ag).
14. $3CO + 4H_2O + KOH + K_2Cr_2O_7 = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3KHCO_3$ (кат. HgO).
15. $CO + Na_2O_2 = Na_2CO_3$ (комн.).

204. CO_2 — ДИОКСИД УГЛЕРОДА

Углекислый газ. Бесцветный, тяжелее воздуха, термически устойчив, при сжатии и охлаждении легко переходит в жидкое и твердое состояния. Твердый CO_2 («сухой лед») при комнатной температуре возгоняется. Плохо растворяется в воде, частично реагирует с ней. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается активными металлами, водородом, углеродом. Получение см. 113[1,2], 202[4], 203[4].

M_r = 44,01; ρ = 1,977 г/л (н. у.); $\nu_s = 87{,}8^{(20)}$, $35{,}9^{(60)}$.

1. $2CO_2 = 2CO + O_2$ (выше 2000° C).
2. $8CO_2 \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) $= 8CO_2 + 46H_2O$ (выше –21° C).
3. $CO_{2(р)} + H_2O = CO_2 \cdot H_2O_{(р)} \rightleftarrows H_2CO_{3(р)}$; $pK_c = 2{,}49$ (комн.).

4. $CO_2 + NaOH$ (разб.) = $NaHCO_3$, $CO_2 + 2NaOH$ (конц.) = $Na_2CO_3 + H_2O$.
5. $CO_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + H_2O$, $CO_2 + BaCO_{3(т)} + H_2O = Ba(HCO_3)_{2(р)}$.
6. $CO_2 + NH_3 \cdot H_2O = NH_4HCO_3$.
7. $CO_2 + 4H_2 = CH_4 + 2H_2O$ (200° С, кат. Cu_2O).
8. $CO_2 + C = 2CO$ (выше 1000° С).
9. $CO_2 + 2Mg = C + 2MgO$, $2CO_2 + 5Ca = CaC_2 + 4CaO$ (500° С).
10. $2CO_2 + 2Na_2O_2 = 2Na_2CO_3 + O_2$ (комн.).

205. H_2CO_3 — УГОЛЬНАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе при комнатной температуре в виде гидрата $CO_2 \cdot H_2O$, частично изомеризуется в H_2CO_3 (молекулы H_2CO_3 обнаружены также в газовой фазе). Слабая кислота, нейтрализуется щелочами с образованием кислых и средних солей. Получение см. 204^3.

$$M_r = 62{,}02.$$

1. $H_2CO_{3(р)} = CO_2 + H_2O$ (кнп.).
2. H_2CO_3 (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows HCO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}37$,
   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows CO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}33$.
3. $H_2CO_3 + NaOH$ (разб.) = $NaHCO_3 + H_2O$,
   $H_2CO_3 + 2NaOH$ (конц.) = $Na_2CO_3 + 2H_2O$.
4. $H_2CO_3 + Na_2CO_3 = 2NaHCO_3$.
5. $H_2CO_3 + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) = $NH_4HCO_3 + H_2O$ [примесь $(NH_4)_2CO_3$].
6. $H_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3\downarrow + 2H_2O$, $H_2CO_3 + CaCO_{3(т)} = Ca(HCO_3)_{2(р)}$.

206. CCl_4 — ТЕТРАХЛОРИД УГЛЕРОДА

Тетрахлорметан. Бесцветная тяжелая низкокипящая негорючая жидкость. Термически малоустойчив. Практически не смешивается с водой. Химическн пассивен, разлагается только концентрированными щелочами. Неполярный апротонный растворитель. Получение — хлорирование углеводородов; см. также 98^7, 120^6, 208^6.

$$M_r = 153{,}82;\quad d = 1{,}594^{(20)};\quad t_{пл} = -22{,}96°\ С;\quad t_{кип} = 76{,}75°\ С.$$

1. $CCl_4 = C + 2Cl_2$ (450—600° С).
2. $CCl_4 + 3H_2O = H_2CO_3 + 4HCl$ (комн., кат. Fe).
3. $CCl_4 + 6NaOH$ (конц.) = $Na_2CO_3 + 4NaCl + 3H_2O$ (кип.).
4. $2CCl_4 + O_2 = 2CCl_2O + 2Cl_2$ (250° С, кат. Ni).
5. $CCl_4 + 2H_2Se = CSe_2 + 4HCl$ (500° С).
6. $CCl_4 + 2HF_{(ж)} = CCl_2F_2 + 2HCl\uparrow$,
   $3CCl_4 + 3SbF_3 = 3CCl_2F_2 + 2SbCl_3$ (в жидк. HF).
7. $CCl_4 + 4AgF = CF_4 + 4AgCl$ (150—300° С).
8. $3CCl_4 + 4AlE_3 = 3CE_4 + 4AlCl_3$ (180—250° С; E = Br, I).

207. CCl_2O — ОКСИД-ДИХЛОРИД УГЛЕРОДА

Фосген. Бесцветный газ с неприятным запахом, тяжелее воздуха. Полностью гидролизуется во влажном воздухе и в воде, разлагается кислотами и щелочами. Реагирует с гидратом аммиака, оксидами металлов. Апротонный растворитель ковалентных неоргаиических веществ. Получение см. 203^5, 206^4, 208^7.

$M_r = 98{,}92$; $d_{(ж)} = 1{,}436^{(0)}$; $t_{пл} = -118{,}8°$ C; $t_{кип} = +7{,}56°$ C.

1. $CCl_2O + 2H_2O$ (хол.) $= H_2CO_3 + 2HCl$,
   $CCl_2O + H_2O$ (пар) $= CO_2 + 2HCl$ (комн.).
2. $CCl_2O + H_2O = CO_2\uparrow + 2HCl$ (в разб. HCl).
3. $CCl_2O + 4NaOH = Na_2CO_3 + 2NaCl + 2H_2O$.
4. $CCl_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O) = 2NH_4Cl + \underset{\text{карбамид}}{C(NH_2)_2O} + 4H_2O$.
5. $3CCl_2O + Al_2O_3 = 2AlCl_3 + 3CO_2$ (выше 350° C).
6. $CCl_2O + 2NaF = COF_2 + 2NaCl$ (в ацетонитриле).

208. CS_2 — СЕРОУГЛЕРОД

Бесцветная легколетучая жидкость. Мало смешивается с водой, неограниченно смешивается с полярными оргаиическими растворителями. Хорошо растворяет бром, иод, серу, белый фосфор. Реакционноспособный, легко воспламеняется на воздухе. Гидролизуется водяным паром, реагирует с бинарными соединениями неметаллов и металлов. Восстановитель. Получение см. 202^6.

$M_r = 76{,}14$; $d = 1{,}261^{(22)}$; $t_{кип} = 46{,}24°$ C;
$k_s = 0{,}179^{(20)}, 0{,}014^{(50)}$.

1. $CS_2 + 2H_2O$ (пар) $= CO_2 + 2H_2S$ (150° C, примесь CSO).
2. $CS_2 + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + BaS + H_2O$.
3. $CS_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + Ca(OH)_2 = NH_4NCS + CaS\downarrow + 4H_2O$ (110° C, p).
4. $CS_2 + 4H_2 = 2H_2S + CH_4$ (выше 50° C, кат. Pt/MoS_2).
5. $CS_2 + 3O_2 = CO_2 + 2SO_2$ (сгорание на воздухе).
6. $CS_2 + 3Cl_2 = CCl_4 + S_2Cl_2$ (кат. $MnCl_2/AlCl_3$).
7. $CS_2 + 3Cl_2O = CCl_2O + 2SCl_2O$, $CS_2 + 3SO_3 = CSO + 4SO_2$ (комн.),
   $CS_2 + 2SnO = CO_2 + SnS$ (220—300° C).
8. $CS_2 + PCl_5 = CSCl_2 + PSCl_3$.
9. $CS_2 + K_2S$ (конц.) $= K_2CS_3$.
10. $CS_2 + CaCN_2 = C_2N_2 + CaS + S$ (700—850° C).
11. $3CS_2 + 4KMnO_4 + 2KOH$ (разб.) $= 6S\downarrow + 4MnO_2\downarrow + 3K_2CO_3 + H_2O$.

209. C_2N_2 — ДИЦИАН

Бесцветный газ с резким запахом, тяжелее воздуха. Плохо растворяется в холодной воде. По химическим свойствам подобен I_2. Сгорает в кислороде,

разлагается горячей водой и кислотами, реагирует со щелочами. Получение см. 208^{10}, $210^{6,9}$, 574^{1}.

$M_r = 52{,}04$; $\rho = 2{,}335$ г/л (н. у.); $t_{кип} = -21{,}15°$ C; $\nu_s = 450^{(20)}$.

1. $C_2N_2 = 2(\cdot\dot{C}N)$ — радикал циан (выше 1000° C).
2. $C_2N_2 + 4H_2O$ (гор.) $= (NH_4)_2C_2O_4$.
3. $C_2N_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ 3H_2O = CO\uparrow + CO_2\uparrow + 2NH_4HSO_4$.
4. $C_2N_2 + 2NaOH = NaCN + NaOCN + H_2O$ (комн.).
5. $C_2N_2 + 2O_2 = 2CO_2 + N_2$ (сжигание на воздухе).
6. $C_2N_2 + 2H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= 2HCN$.

210. HCN — ЦИАНОВОДОРОД

Синильная кислота. Бесцветная легкая низкокипящая жидкость; ассоциирована за счет водородных связей (при комнатной температуре степень ассоциации равна 2). Существует в двух таутомерных формах: нормальной (H—C≡N:) и изо-форме (H—N≡C:); при 25° C в равновесной смеси 0,5% изо-формы, при охлаждении количество изо-формы уменьшается. Разлагается при сильном нагревании и на свету (образуются формиат аммония, щавелевая кислота и бурый взрывоопасный осадок неустановленного состава). Неограниченно смешивается с водой, проявляет слабые кислотные свойства, раствор называется циановодородной кислотой. В концентрированном растворе неустойчив и постепенно разлагается с образованием формиата аммония (ингибитор — следы серной кислоты). Нейтрализуется щелочами. Проявляет восстановительные свойства; сгорает на воздухе, реагирует с галогенами, концентрированной серной кислотой, диоксидом азота. Жидкий HCN — полярный протонный растворитель с высокой диэлектрической проницаемостью. Получение см. 202^{7}, 203^{7}, 212^{3-5}, 839^{6}.

$M_r = 27{,}03$; $d = 0{,}699^{(22)}$; $t_{пл} = -13{,}3°$ C; $t_{кип} = +25{,}65°$ C.

1. HCN (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows H_3O^+ + CN^-$; $pK_к = 9{,}31$,
   HCN (конц.) + $2H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + HCOO^-$.
2. $HCN + NaOH$ (конц.) $= NaCN + H_2O$.
3. $HCN + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $\rightleftarrows NH_4CN + H_2O$ (комн.).
4. $HCN_{(г)} + H_2O + H_2SO_4$ (конц.) $= CO + NH_4HSO_4$.
5. $HCN + 4H^0$ (Zn, разб. HCl) $= CH_3NH_2$.
6. $4HCN + 5O_2 = 4CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ (сгорание на воздухе),
   $4HCN + O_2 = 2C_2N_2 + 2H_2O$ (150° C, кат. Ag).
7. $HCN_{(p)} + Cl_2 \rightleftarrows (CN)Cl + HCl$,
   $2HCN_{(г)} + Cl_2 = C_2N_2 + 2HCl$ (кат. активный уголь);
   $HCN + H_2O + Cl_2 = HOCN + 2HCl$ (кат. Al_2O_3).
8. $2HCN + 5HClO = 2CO_2\uparrow + H_2O + N_2\uparrow + 5HCl$.
9. $2HCN + NO_2 = C_2N_2 + NO + H_2O$ (комн.).

211. NaCN — ЦИАНИД НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). При хранениин концентрированного раствора медленно разлагается. Поглощает CO_2 из влажного воздуха. Разлагается кислотами. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 28^8, 29^{12}, 210^2.

$$M_r = 49{,}01;\quad d = 1{,}596;\quad t_{пл} = 563{,}7°\ C;\quad t_{кип} = 1497°\ C;$$

$$k_s = 58{,}2^{(20)},\ 82{,}5^{(55)}.$$

1. $NaCN \cdot 2H_2O = NaCN + 2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}).
2. $NaCN$ (разб.) + $4H_2O$ (хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + CN^-$ (pH > 7, см. 212^1).
3. $NaCN$ (конц.) + $2H_2O = Na(HCOO) + NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $NaCN_{(т)}$ + HCl (конц., хол.) = $NaCl + HCN\uparrow$.
5. $2NaCN + H_2SO_4$ (30%-я) = $2HCN\uparrow + Na_2SO_4$ (30—40° C).
6. $2NaCN + H_2O + CO_2 = Na_2CO_3 + 2HCN$ (комн.).
7. $2NaCN$ (разб., гор.) + $O_2 = 2NaOCN$ (кат. Ni).
8. $NaCN$ (разб.) + $S = NaNCS$ (кип.).
9. $NaCN + Na_2S_4O_6 + H_2O = NaNCS + Na_2SO_3S + H_2SO_4$.
10. $NaCN + H_2O_2$ (30%-й) = $NaOCN + H_2O$.
11. $NaCN + PbO_2 = NaOCN + PbO$ (250° C).
12. $2NaCN + H_2O + 5NaClO = 2NaHCO_3 + 5NaCl + N_2\uparrow$.
13. $NaCN$ (разб.) + $AgNO_3 = AgCN\downarrow + NaNO_3$,
    $NaCN$ (конц.) + $AgCN_{(т)} = Na[Ag(CN)_2]_{(р)}$.

212. KCN — ЦИАНИД КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по аннону). Кристаллогидратов не образует. При хранении концентрированного раствора медленно разлагается. Реагирует с кислотамн. Поглощает влагу и CO_2 из воздуха. Присоединяет кислород, серу. Восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Полученне см. 49^7, 50^{15}, 62^6.

$$M_r = 65{,}12;\quad d = 1{,}52;\quad t_{пл} = 634{,}5°\ C;\quad k_s = 69{,}9^{(20)},\ 99{,}8^{(80)}.$$

1. KCN (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[K(H_2O)_6]^+ + CN^-$,
   $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$; $pK_o = 4{,}69$.
2. $KCN + 2H_2O = NH_3\uparrow + K(HCOO)$ [кип.].
3. $KCN_{(т)}$ + HCl (конц., хол.) = $KCl + HCN\uparrow$.
4. $2KCN + H_2SO_4$ (30%-я) = $2HCN\uparrow + K_2SO_4$ (30—40° C).
5. $KCN + H_2O + CO_2 = KHCO_3 + HCN$.
6. $2KCN$ (разб., хол.) + $O_2 = 2KOCN$ (кат. Ni).
7. KCN (разб.) + $S = KNCS$ (кип.).

8. $KCN + K_2S_4O_6 + H_2O = KNCS + K_2SO_3S + H_2SO_4$.

9. KCN (конц.) $+ E_2 = (CN)E + KE$ (E = Cl, Br, I),
$(CN)Cl + KF = (CN)F + KCl$ (700° C).

10. $KCN + H_2O_2$ (30%-й) $= KOCN + H_2O$.

11. $KCN + PbO = Pb + KOCN$ (400— 500° C).

12. $KCN + 2KOH$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = KOCN + 2K_2MnO_4 + H_2O$.

13. $2KCN + H_2O + 5KClO = 2KHCO_3 + 5KCl + N_2\uparrow$.

14. $2KCN$ (конц.) $+ AgNO_3 = K[Ag(CN)_2] + KNO_3$.

15. $8KCN$ (конц.) $+ Au_2S_3 = 2K[Au(CN)_4] + 3K_2S$.

16. $2KCN$ (разб.) $+ NiSO_4 = Ni(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,
$2KCN$ (конц.) $+ Ni(CN)_2 = K_2[Ni(CN)_4]$.

17. $6KCN$ (разб.) $+ 2FeCl_3 = (Fe^{3+})[Fe(CN)_6]$ (кор.) $+ 6KCl$,
$6KCN$ (конц.) $+ FeCl_3 = K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$.

213. H_2CN_2 — ЦИАНАМИД ВОДОРОДА

Белый, при нагревании тримеризуется. Имеет строение $H_2N—C\equiv N$. В эфире изомеризуется в карбодиимид. Хорошо растворяется в воде. Устойчив в слабокислотной среде. Разлагается в концентрированных кислотах, щелочах, гидрате аммиака. Реагирует с водородом, кислородом. Получение см. 214^5, 273^{17}.

$M_r = 42,04$; $d = 1,0729$; $t_{пл} = 43° C$; $t_{кип} = 140° C$ (вак.); $k_s = 456^{(20)}$.

1. $3H_2CN_2 = [NC(NH_2)]_3$ (150° C).
меламин

2. $H_2CN_2 + H_2O \rightleftarrows HCN_2^- + H_3O^+$ (практически не идет).

3. $H_2CN_2 + H_2O = C(NH_2)_2O$ (в конц. H_2SO_4, NaON).
карбамид

4. $2H_2CN_2$ (разб.) $+ Ca(OH)_2 \rightleftarrows Ca(HCN_2)_2 + 2H_2O$.

5. $H_2CN_2 + 2H_2 = C$ (графит) $+ 2NH_3$ (400° C).

6. $2H_2CN_2 + 3O_2 = 2CO_2 + 2N_2 + 2H_2O$ (300° C).

7. $H_2CN_2 \rightleftarrows C(NH)_2$ (в эфире).
карбодиимид

214. $CaCN_2$ — ЦИАНАМИД КАЛЬЦИЯ

Белый (технический продукт — темно-серый из-за примеси угля). Летучий, плавится без разложения под избыточным давлением N_2, при прокаливании разлагается. Растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Полностью разлагается горячей водой. Реагирует с кислотами. Во влажной почве под влиянием бактерий медленно разлагается с выделением аммиака. Получение см. 110^{11}, 113^6, $120^{7,8}$.

$M_r = 80,10$; $d = 2,29$; $t_{пл} = 1300° C$; $k_s = 2,50^{(25)}$.

1. $CaCN_2 = CaC_2 + N_2$ (выше 1150° C).

2. $CaCN_2 + 6H_2O$ (хол.) = $[Ca(H_2O)_6]^{2+} + CN_2^{2-}$,

$CN_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCN_2^- + OH^-$.

3. $CaCN_2 + 3H_2O$ (гор.) = $Ca(OH)_2 + C(NH_2)_2O$ (70° C).

4. $CaCN_2 + 3H_2O$ (пар) = $CaCO_3 + 2NH_3$ (300° C).

5. $CaCN_2 + H_2SO_4$ (разб.) = $CaSO_4\downarrow + H_2CN_2$.

6. $CaCN_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + H_2CN_2$.

7. $CaCN_2 + 3H_2 = Ca + C$ (графит) + $2NH_3$ (550—650° C).

8. $2CaCN_2 + 3O_2 = 2CaCO_3 + 2N_2$ (420—450° C).

215. $(SCN)_2$ — БИС(ТИОЦИАН)

Дародан. Белый (иногда с желтоватым оттенком), неустойчив при низких температурах. Имеет строение NCS—SCN. В обычных условиях быстро полимеризуется в красный $(SCN)_n$. Хорошо растворяется в воде (с частичным разложением), быстро разлагается в присутствии растворенного кислорода. Хорошо растворяется в сероуглероде и тетрахлориде углерода; медленно разлагается в неводных растворах. По химическим свойствам напоминает I_2; слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 217[6, 7], 218[6, 7], 572[6].

$M_r = 116,17$; $t_{пл} = -2°$ C.

1. $n(SCN)_2 = 2(SCN)_n$ (паратиоциан) [выше 20° С].

2. $3(SCN)_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} HCN + 5HNCS + H_2SO_4$,

$(SCN)_2 + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} HCN + HNCS + H_2SO_4$ (τ = 0,5 ч).

3. $(SCN)_2 + 16HNO_3$ (конц.) = $2H_2SO_4 + 2CO_2\uparrow + 2NH_4NO_3 +$
$+ 14NO_2\uparrow + 2H_2O$.

4. $(SCN)_{2(p)} + 2Na = 2NaNCS$.

5. $(SCN)_2 + 3KI$ (конц.) = $2KNCS + K[I(I)_2]$.

6. $(SCN)_2 + KNCS$ (конц.) + $6H_2O \rightleftarrows [K(H_2O)_6]^+ + (NCS)_3^-$.

216. HNCS — ТИОЦИАНАТ ВОДОРОДА

Родановодород. Бесцветная вязкая сильнополярная жидкость, белое твердое вещество. Существует при очень низких температурах. Имеет строение (H—N═C═S) с возможной примесью таутомера (H—S—C≡N). При повышении температуры до –90÷ –85° С образует белый полимер. Устойчив в разбавленном растворе (тиоциановая или, менее точно, роданистоводородная кислота). Проявляет сильнокислотные свойства, нейтрализуется щелочами. При концентрировании раствора разлагается. Реагирует с кислотами, сероводородом, типичными окислителями. Получение см. 217[4, 5], 218[10].

$M_r = 59,09$; $t_{пл}$ (мономер) = –110° С; (полимер) +(3—5)° С (разл.)

1. HNCS (разб.) + $H_2O = H_3O^+ + NCS^-$.

2. 3HNCS (конц.) = $HCN + H_2C_2N_2S_3$ (ксантановый водород, красн.).

3. $HNCS + 2H_2O + HCl$ (разб.) = $CO_2\uparrow + H_2S\uparrow + NH_4Cl$ (кип.).
4. $2HNCS + 2H_2O + H_2SO_4$ (разб.) = $(NH_4)_2SO_4 + 2CSO$ (40— 50° С).
5. $HNCS$ (разб.) + $NaOH$ (разб.) = $NaNCS + H_2O$.
6. $HNCS + H_2O + H_2S_{(г)} = CS_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (комн.).
7. $HNCS + 3H_2O_2$ (конц.) = $HCN + H_2SO_4 + 2H_2O$ (комн.),
$5HNCS + 4H_2SO_4$ (разб.) + $6KMnO_4 = 5HCN + 6MnSO_4 + 3K_2SO_4 + 4H_2O$.

217. KNCS — ТИОЦИАНАТ КАЛИЯ

Роданид калия. Белый, плавится без разложения, но при дальнейшем нагревании синеет вследствие разложения. Хорошо растворяется в воде с сильным *эндо*-эффектом (гидролиза нет). Разлагается концентрированными кислотами. Реагирует с типичиыми окислителями. Вступает в реакции обмеиа и комплексообразования. Получение см. 212^7, 218^5.

$M_r = 97{,}18$; $d = 1{,}886$; $t_{пл} = 173{,}2°$ С;
$t_{кип} = 500°$ С (с разл.); $k_s = 217^{(20)}, 408^{(67)}$.

1. $KNCS = KCN + S$ (выше 500° С).
2. $KNCS \cdot 0{,}5H_2O\downarrow \rightleftarrows KNCS$ (иасыщ.) + $0{,}5\ H_2O$ (до 6,8° С).
3. $KNCS$ (разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NCS^-$ (pH 7).
4. $2KNCS_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $2HNCS\uparrow + K_2SO_4$ (на холоду, вак.).
5. $KNCS$ (влажн.) + $KHSO_{4(т)} \xrightarrow{\tau} HNCS + K_2SO_4$ (комн., вак.).
6. $2KNCS + 2H_2SO_4$ (разб.) + $MnO_2 = (SCN)_2 + MnSO_4 + 2H_2O + K_2SO_4$. (0° С).
7. $2KNCS_{(p)} + I_2 \rightleftarrows 2KI + (SCN)_2$ (0° С).
8. $KNCS + 10\ KOH$ (конц.) + $8KMnO_4 = KOCN + 8K_2MnO_4 + K_2SO_4 + 5H_2O$.
9. $KNCS$ (коиц.) + $KNO_2 + H_2SO_4$ (разб.) = $(NO^+)NCS + K_2SO_4 + H_2O$ (0° С).
10. $2KNCS + SnO_2 = SnS + 2CO + N_2 + K_2S$ (450° С).
11. $2KNCS + Pb(NO_3)_2 = Pb(NCS)_2\downarrow + 2KNO_3$.
12. $KNCS$ (разб.) + $AgNO_3 = AgNCS\downarrow + KNO_3$,
$2KNCS$ (конц.) + $AgNO_3 = K[Ag(—SCN)_2] + KNO_3$.
13. $KNCS$ (разб.) + $5H_2O + FeCl_3 = [Fe(H_2O)_5(—NCS)]Cl_2$(красн.) + KCl,
$6KNCS$ (коиц.) + $FeCl_3 = K_3[Fe(NCS)_6]$ (красн.) + $3KCl$.

218. NH₄NCS — ТИОЦИАНАТ АММОНИЯ

Роданид аммония. Белый, при нагревании плавится и изомеризуется в тиокарбамид (тиомочевину). Хорошо растворяется в воде с сильным *эндо*-эффектом (гидролиз по катиону). Концентрированный раствор на свету краснеет. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 275^{12}.

$M_r = 76{,}12$; $d = 1{,}305$; $t_{пл} = 149°$ С; $k_s = 170^{(20)}, 431^{(70)}$.

1. $NH_4NCS \rightleftarrows CS(NH_2)_2$ (140—150° C).
тиокарбамид

2. NH_4NCS (разб., хол.) = $NH_4^+ + NCS^-$,
$NH_4^+ + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9,24$.

3. $3NH_4NCS$ (конц.) + $2H_2O \xrightarrow{\tau} H_2C_2N_2S_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + NH_4CN$.

4. $NH_4NCS + H_2SO_4$ (разб.) + $H_2O = CSO\uparrow + (NH_4)_2SO_4$ (30° C).

5. NH_4NCS (конц.) + KOH (конц.) = $KNCS + NH_3\uparrow + H_2O$ (кип.).

6. $2NH_4NCS_{(р)} + I_2 \rightleftarrows 2NH_4I + (SCN)_2$ (0° C).

7. $2NH_4NCS + 2H_2SO_4$ (разб.) + $MnO_2 = (SCN)_2 + MnSO_4 +$
$+ 2H_2O + (NH_4)_2SO_4$ (0° C).

8. $NH_4NCS + Pb(NO_3)_2 = Pb(NCS)_2\downarrow + NH_4NO_3$.

9. NH_4NCS (разб.) + $5H_2O + FeCl_3 = [Fe(H_2O)_5(—NCS)]Cl_2 + NH_4Cl$,
$6NH_4NCS$ (конц.) + $FeCl_3 = (NH_4)_3[Fe(NCS)_6] + 3NH_4Cl$.

10. $NH_4NCS + H_3O^+$ (катионит) = $HNCS + NH_4^+$(катионит) + H_2O.

219. HOCN — ЦИАНАТ ВОДОРОДА

Бесцветная низкокипящая жидкость, немного тяжелее воды. Обладает таутомерией: нормальная форма — цианат-O водорода (H—O—C≡N), изо-форма — цианат-N водорода (H—N=C=O); при 20° C содержит 98% изо-формы. Хорошо растворяется в воде (циановая кислота). Медленно разлагается в разбавленном растворе при нагревании (быстро — в присутствии сильных кислот). Проявляет слабокислотные свойства, нейтрализуется щелочами. Получение см. 210[7].

$M_r = 43,03$; $d = 1,140^{(20)}$; $t_{пл} = —80°$ C; $t_{кип} = 23,6°$ C.

1. HOCN (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows OCN^- + H_3O^+$; $pK_к = 3,46$.

2. HOCN (разб.) + H_2O (гор.) = $NH_3\uparrow + CO_2\uparrow$ [примесь $C(NH_2)_2O$].

3. HOCN (разб.) + H_2O + HCl (разб.) = $NH_4Cl + CO_2\uparrow$.

4. HOCN + NaOH (разб.) = NaOCN + H_2O.

5. HOCN + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) = $C(NH_2)_2O + H_2O$.

220. KOCN — ЦИАНАТ КАЛИЯ

Белый, при нагреванни разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону), устойчив в щелочной среде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, концентрированными кислотами. Восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 50[16], 212[6, 10, 11], 217[8].

$M_r = 81,12$; $d = 2,056$; $k_s = 75^{(25)}$.

1. $4KOCN = 2KCN + K_2CO_3 + CO + N_2$ (700—900° C).

2. $KOCN$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[K(H_2O)_6]^+ + OCN^-$,

$OCN^- + H_2O \rightleftarrows HOCN + OH^-$; $pK_o = 10,54$.

3. $KOCN$ (конц.) + $2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $KHCO_3 + NH_3\uparrow$.
4. $KOCN + HCl$ (конц.) = $HOCN + KCl$ (комн.).
5. $KOCN + H_2 = KCN + H_2O$ (500° C).
6. $KOCN + AgNO_3 = AgOCN\downarrow + KNO_3$,

$AgOCN + NH_4Cl = AgCl\downarrow + NH_4OCN$.

7. $4KOCN$ (конц.) + $ZnCl_2 = K_2[Zn(OCN)_4] + 2KCl$.

221. NH_4OCN — ЦИАНАТ АММОНИЯ

Белый, при слабом нагревании изомеризуется в карбамид (мочевину). Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону и аниону). Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Окисляется азотистой кислотой, гипохлоритом натрия. Вступает в реакции обмена. Получение см. 220[6].

$M_r = 60,06$.

1. $NH_4OCN \underset{160-190°\ C,\ вак.}{\overset{60°\ C}{\rightleftarrows}} C(NH_2)_2O$ (карбамид).
2. NH_4OCN (разб., хол.) = $NH_4^+ + OCN^-$,

$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9,24$,

$OCN^- + H_2O \rightleftarrows HOCN + OH^-$, $pK_o = 10,54$.

3. NH_4OCN (конц., гор.) $\rightleftarrows C(NH_2)_2O$.
4. $NH_4OCN + HCl$ (конц.) = $HOCN + NH_4Cl$ (комн.).
5. $NH_4OCN + 2NaOH$ (конц.) = $2NH_3\uparrow + Na_2CO_3$ (кип.).
6. $NH_4OCN + 2HNO_2$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $2N_2\uparrow + CO_2\uparrow + 3H_2O$.
7. $NH_4OCN + 3NaClO = N_2\uparrow + 3NaCl + CO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
8. $NH_4OCN + AgNO_3 = AgOCN\downarrow + NH_4NO_3$,

$2AgOCN + I_2 = 2AgI\downarrow + (NCO)_2$ (бисоксоциан) (0° C, в жидк. CCl_4).

КРЕМНИЙ

222. Si — КРЕМНИЙ

Неметалл. Крупнокристаллический — темно-серый, с металлическим блеском, весьма твердый, очень хрупкий, непрозрачный, полупроводник при комнатной температуре. Аморфный (рентгеноаморфный) в виде очень мелких кристаллов — белый (без примесей) или коричневый (с примесями, в основном железа). Плавится с уменьшением объема. Устойчив на воздухе (образование защитной оксидной пленки). В кристаллической форме — малореакционноспособный; не реагирует с водой, кислотами (включая и фтороводородную кислоту), водоро-

дом. В аморфной форме — более активный; реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами (частично переводится в раствор даже в слабощелочной среде), поглощает значительные количества различных газов (в том числе H_2). Окисляется кислородом, галогенами, реагирует с галогеноводородами, аммиаком, сероводородом, сульфидами металлов при нагревании. Чрезвычайно активен в расплавленном состоянии, реагирует со щелочными, щелочноземельными и другими металлами. Сплавляется (но не реагирует) с Be, Al, Ga, In, Sn, Sb, Zn, Ag, Au. Промышленно важен сплав с железом — ферросилиций (12—90% Si). Второй по распространенности (после кислорода) элемент в литосфере Земли. Получение см. 223[1], 226[13, 14], 233[3, 4, 6], 237[7, 8].

M_r = 28,086; d = 2,33 (крист.); $t_{пл}$ = 1415° C; $t_{кип}$ ≈ 3250° C.

1. Si (аморфн.) + $2H_2O$ (пар) = $SiO_2 + 2H_2$ (400—500° C).
2. Si (аморфн.) + $4NaOH$ (конц.) = $Na_4SiO_4 + 2H_2\uparrow$.
3. Si (аморфн.) + $6HF$ (конц.) = $H_2[SiF_6] + 2H_2\uparrow$,
   $Si + 4HF_{(г)} = SiF_4 + 2H_2$ (40—100° C).
4. $3Si + 18HF$ (конц.) + $4HNO_3$ (конц.) = $3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
5. $3Si + 18HF$ (конц.) + $2KClO_3 = 3H_2[SiF_6] + 2KCl + 6H_2O$,
   $Si + 6HF$ (конц.) + $KNO_3 = H_2[SiF_6] + 2KNO_2 + 2H_2O$.
6. $Si + O_2 = SiO_2$ (1200— 1300° C).
7. $Si + 2F_2 = SiF_4$ (комн., сгорание во фторе).
8. $Si + 2Cl_2 = SiCl_4$ (340— 420° C, в токе аргона).
9. $Si + 2Br_2 = SiBr_4$ (620— 700° C, в токе аргона).
10. $Si + 2I_2 = SiI_4$ (750— 810° C, в токе аргона),
    $Si + 4HI = SiI_4 + 2H_2$ (400— 500° C).
11. $Si + S = SiS$ (650—700° C, p),
    $Si + 2S = SiS_2$ (250— 600° C).
12. $Si + 2E = SiE_2$ (800° C; E = Se, Te; в атмосфере Ar).
13. $3Si + 2N_2 = Si_3N_4$ (1200—1500° C),
    $Si + C$ (графит) $\xrightarrow{\tau}$ SiC (1200— 1300° C).
14. $Si + M = MSi$ (при сплавлении; M = Na, K, Rb, Cs),
    $Si + 2M = M_2Si$ (при сплавлении; M = Mg, Ca),
    $Si \xrightarrow{M} MSi, MSi_2$ (при сплавлении; M = Ca, Sr, Ba),
    $2Si + M = MSi_2$ (при сплавлении; M = La, Th, Ti, Cr, Mo, Mn, Fe).
15. $3Si + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2$ (1300—1500° C).
16. $Si + 2H_2S = SiS_2 + 2H_2$ (1200—1300° C).

223. SiH_4 — МОНОСИЛАН

Родоначальник гомологического ряда кремневодородов Si_nH_{2n+2}. Бесцветный газ, при нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Весьма реакционноспособный, воспламеняется на воздухе при комнатной температуре в присутствии примеси высших гомологов. Энергично разлагается в горячей

воде. Реагирует со щелочами, аммиаком. Сильный восстановитель. Получение см. 107[1-3,5], 224[1], 226[15], 233[3,4].

$M_r = 32{,}12$; $d_ж = 0{,}68^{(-184)}$; $\rho = 1{,}44$ г/л (н. у.);
$t_{пл} = -185°$ C; $t_{кип} = -111{,}9°$ C.

1. $SiH_4 = Si + 2H_2$ (400— 1000° C).
2. $SiH_4 + 2H_2O$ (гор.) $= SiO_2\downarrow + 4H_2$ (кат. разб. H_2SO_4, NaOH).
3. $SiH_4 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 4H_2\uparrow$.
4. $SiH_4 + 2O_2 = SiO_2 + 2H_2O$ (150° C, сгорание на воздухе).
5. $3SiH_4 + 8KMnO_4 = 8MnO_2\downarrow + 3SiO_2\downarrow + 8KOH + 2H_2O$.

224. Si_nH_{2n+2} — ПОЛИСИЛАНЫ

Кремневодороды ($n = 2 \div 15$), структурные аналоги предельных углеводородов (алканов C_nH_{2n+2}). В индивидуальном состоянии выделены: дисилан ($n = 2$) — бесцветный газ, трисилан ($n = 3$) и тетрасилан ($n = 4$) — бесцветные жидкости; устойчивость уменьшается с увеличением n. Чувствительны к воздуху, термически неустойчивы. Дисилан Si_2H_6 очень мало растворяется в холодной воде. Жидкие силаны практически не смешиваются с холодной водой. Энергично разлагаются горячей водой, щелочами. Сильные восстановители. Близки по химическим свойствам (ниже приведены реакции для Si_2H_6). Получение смеси силанов см. 107[3]; разделение смеси на отдельные силаны проводят фракционной конденсацией.

Si_2H_6: $M_r = 62{,}22$; $\rho = 2{,}85$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -132°$ C; $t_{кип} = -14{,}5°$ C,
Si_3H_8: $M_r = 92{,}32$; $d = 0{,}739^{(20)}$; $t_{пл} = -117{,}4°$ C; $t_{кип} = +52{,}9°$ C,
Si_4H_{10}: $M_r = 122{,}42$; $d = 0{,}79^{(0)}$; $t_{пл} = -84{,}3°$ C; $t_{кип} = +107°$ C.

1. $Si_2H_6 \longrightarrow SiH_4, H_2, (SiH_2)_n, (SiH)_n$ (350—400° C).
2. $Si_2H_6 + 4H_2O$ (гор.) $= 2SiO_2\downarrow + 7H_2\uparrow$ (в воде или разб. NaOH).
3. $Si_2H_6 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na_4SiO_4 + 7H_2\uparrow$.
4. $2Si_2H_6 + 7O_2$ (воздух) $= 4SiO_2 + 6H_2O$ (сгорание, комн.)
5. $3Si_2H_6 + 14KMnO_4 = 14MnO_2\downarrow + 6SiO_2\downarrow + 14KOH + 2H_2O$.

225. SiO — МОНООКСИД КРЕМНИЯ

Темно-коричневый (почти черный), достаточно твердый, тугоплавкий, рентгеноаморфный, в виде порошка пирофорен. При нагревании в вакууме сублимируется без плавления. В газообразном состоянии (выше 1000° C) — термодинамически устойчивый мономер. В твердом состоянии — метастабильный нестехиометрический полимер $(SiO_{1-x})_n$, при старении или умеренном длительном нагревании (отжиге) распадается на кластеры Si_n и $(SiO_2)_n$. Реагирует с перегретым водяным паром, разлагается фтороводородной кислотой (медленнее, чем SiO_2), щелочами (быстрее, чем SiO_2). Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 226[12].

$M_r = 44{,}09$; $d = 2{,}15$.

1. $2nSiO \xrightarrow{\tau} (SiO_2)_n + Si_n$ (400—700° C).
2. $SiO + H_2O$ (пар) $= SiO_2 + H_2$ (500° C).
3. $SiO + 4NaOH$ (конц.) $= H_2\uparrow + Na_4SiO_4 + H_2O$.
4. $4SiO + O_2 = 2Si_2O_3$ (350— 1000° C).
5. $SiO + CO_2 = SiO_2 + CO$ (500° C).
$2SiO + SO_2 = S + 2SiO_2$ (выше 800° C, примесь SiS_2).
6. $SiO \xrightarrow[-H_2O]{HF\ (разб.)} SiH_4\uparrow, SiF_4\uparrow, H_2\uparrow$ (примеси Si_nH_{2n+2}).
7. $2SiO + 4Cl_2 = 2SiCl_4 + O_2$ (800° C).
8. $SiO + 2CaO + MgO = Ca_2SiO_4 + Mg$ (1350° C).

226. SiO_2 — ДИОКСИД КРЕМНИЯ

Кремнезем. Белый, кристаллический (имеет несколько полиморфных модификаций), тугоплавкий, высококипящий. Диэлектрик. При медленном охлаждении расплава образуется аморфная (стеклообразная) форма — кварцевое стекло. Характеристика различных форм:

α-кварц (тригон.): d = 2,648; t(→β-кварц) = 573° C,
β-кварц (гексагон.): d = 2,533; t(→β-тридимит) = 870° C; $t_{пл}$ =1550° C,
α-тридимит (ромбич.): d = 2,265; t(→β-тридимит) = 163° C.
β-тридимит (гексагон.): d = 2,192; t(→β-кристобалит) = 1470° C; $t_{пл}$ = 1680° C,
α-кристобалнт(тетрагон.): d = 2,334; t(→β-кристобалит) = 470° C,
β-кристобалит(кубич.): d = 2,194; $t_{пл}$ = 1720° C,
китит(тетрагон.): d = 2,503,
коэсит(монокл.): d = 2,911,
стишовит(тетрагон.): d = 4,287,
меланофлогит(кубич.): d = 2,05; t(→β- кристобалит) = 800—900° C,
волокнистый кремнезем(ромбич.): d = 1,975; t(→β-кристобалит) = 1390° C,
лешательернт (аморфн., природное кварцевое стекло): d = 2,203.

В кристаллическом виде — малореакционноспособный, в аморфной форме — более активный. В очень незначительной степени химически растворяется в воде, из раствора осаждается гидрат $SiO_2 \cdot nH_2O$. Не реагирует с кислотами (кроме фтороводородной кислоты), гидратом аммиака; из галогенов реагирует только со фтором. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами в растворе и при сплавлении. Легко фторируется и хлорнруется, восстанавливается углеродом и типичными металлами. Распространен в природе в виде кварца (имеет много окрашенных примесями разновидностей). Получение см. 222[1, 6], 227[1], 228[4, 6], 233[1, 2, 12, 13]

M_r = 60,08; $t_{кип}$ = 2950° C;
k_s = (α-кварц) = 0,001[(25)]; (аморфн.) 0,0125[(26)], 0,017[(38)], 0,0416[(98)].

1. SiO_2 (аморфн.) $\xrightarrow{H_2O}$ $SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель) $\downarrow \rightleftarrows$ $H_4SiO_{4(p)}$.
2. $SiO_2 + 6HF$ (конц.) $= H_2[SiF_6] + 2H_2O$ (до 35° С),
   $SiO_2 + 4HF$ (г) $= SiF_4 + 2H_2O$ (250—400° С).
3. SiO_2 (аморфн.) $+ 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 2H_2O$,
   $SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$ (900—1000° С).
4. SiO_2 (аморфн.) $+ 2Na_2CO_3$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 2CO_2\uparrow$.
5. $SiO_2 + M_2CO_3 = M_2SiO_3 + CO_2$ (1150° С, M = Na, K),
   $2SiO_2 + M_2CO_3 = M_2Si_2O_5 + CO_2$ (1150° С).
6. $SiO_2 + 2F_2 = SiF_4 + O_2$ (250—400° С).
7. $SiO_2 + 2NaF + 4HF$ (конц.) $= Na_2[SiF_6] + 2H_2O$.
8. SiO_2 (аморфн.) $+ 6NH_4F$ (насыщ.) $+ 2H_2O = (NH_4)_2[SiF_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$,
   $SiO_2 + 4NH_4(HF_2) = SiF_4 + 4NH_4F + 2H_2O$ (200—250° С).
9. $SiO_2 + C$ (кокс) $+ 2Cl_2 = SiCl_4 + 2CO$ (900—1000° С).
10. $3SiO_2 + 2Al_2S_3 = 3SiS_2 + 2Al_2O_3$ (1200—1300° С).
11. $3SiO_2 + 6C$ (кокс) $+ 2N_2 = Si_3N_4 + 6CO$ (1100—1200° С).
12. $SiO_2 + Si = 2SiO$ (1100—1400° С, вак.),
    $SiO_2 + C$ (кокс) $= SiO + CO$ (1300° С, вак.; примеси Si, SiC).
13. $SiO_2 + 2Mg = 2MgO + Si$ (800—900° С, в атмосфере Ar),
    $SiO_2 \xrightarrow[-MgO,\ -Mg_3N_2]{\text{воздух, Mg}} Si, Mg_2Si$ (700—900° С).
14. $SiO_2 + 5C$ (кокс) $+ CaO = Si + CaC_2 + 3CO$ (800—1000° С).
15. $2SiO_2 + 2Li[AlH_4] = 2SiH_4 + Li_2O + Al_2O_3$ (170—200° С).
16. $SiO_2 \xrightarrow[-CO]{\text{C (кокс), Fe, FeO}}$ (Fe, Si), ферросилиций (1200—1400° С).

227. $SiO_2 \cdot nH_2O$ — ГИДРАТЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Кремниевые кислоты с переменным содержаиием SiO_2 и H_2O. Белые, аморфные (стекловидные) полимеры с цепочечной, ленточной, листовой, сетчатой и каркасной структурами. Разлагаются при нагревании. Очень мало растворяются в воде. Над осадком в разбавленном растворе существует мономерная слабая ортокремниевая кислота H_4SiO_4. При поликонденсации медленно образуется смесь дикремниевых кислот ($H_6Si_2O_7$, $H_2Si_2O_5$, $H_{10}Si_2O_9$), затем гидрозоль условного состава $(H_2SiO_3)_n$ (золь кремниевой кислоты), и, наконец, гидрогель $SiO_2 \cdot nH_2O$ ($n < 2$) — гель кремниевой кислоты, силикагель. Соедииение мономерного состава H_2SiO_3 не выделено. Не реагнруют с кислотами, гндратом аммиака. Переводятся полностью в раствор действием концентрнрованных щелочей. По остальным хнмическим свойствам подобны диоксиду кремния SiO_2. Встречаются в природе в виде опала (коллоидный конгломерат $SiO_2 \cdot nH_2O$) и силгидрита (ромбич., $SiO_2 \cdot 0{,}33H_2O$). Получение см. 230[3, 4], 233[1].

$SiO_2 \cdot nH_2O$: $d = 2,1 \div 2,3$ (аморфн.); 2,175 (опал).

H_4SiO_4: $M_r = 96,11$; $k_s = 0,00673^{(20)}$.

$H_6Si_2O_7$: $M_r = 174,21$; $k_s = 9,0167^{(20)}$.

$H_2Si_2O_5$: $M_r = 138,18$; $k_s = 0,0276^{(20)}$.

$H_{10}Si_2O_9$: $M_r = 210,24$; $k_s = 0,0061^{(20)}$.

$(H_2SiO_3)_n$: $M_r = 78,10$; $k_s = 0,00781^{(20)}$ (в расчете на H_2SiO_3).

1. $SiO_2 \cdot nH_2O = SiO_2 + nH_2O$ (900—1000° С).
2. $SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)↓ $\rightleftarrows$ $H_4SiO_{4(р)}$, $(H_2SiO_3)_n$ (гидрозоль);

   а) $H_4SiO_4 + H_2O \rightleftarrows H_3SiO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 9,80$,

   $H_3SiO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_2SiO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11,73$;

   $H_2SiO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSiO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 12,00$,

   $HSiO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows SiO_4^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 13,70$;

   б) $2H_4SiO_4 \xrightarrow{\tau} H_6Si_2O_7 + H_2O$,

   $H_6Si_2O_7 \xrightarrow{\tau} H_2Si_2O_5 + 2H_2O$,

   $H_2Si_2O_5 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} H_{10}Si_2O_9$,

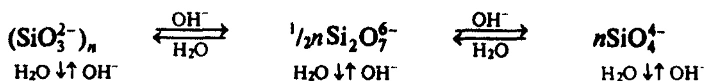
   $nH_{10}Si_2O_9 \xrightarrow{\tau} 2(H_2SiO_3)_n$ (гидрозоль) $+ 3nH_2O$.
3. $SiO_2 \cdot nH_2O + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + (2 + n)H_2O$.

228. Na_2SiO_3 — МЕТАСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 28[20], 226[3, 5], 230[1].

$M_r = 122,06$; $d = 2,4$; $t_{пл} = 1089°$ С; $k_s = 18,8^{(20)}$.

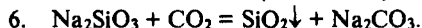
1. $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O = Na_2SiO_3 + 9H_2O$ (100—300° С).
2. nNa_2SiO_3 (разб.) $+ 8nH_2O$ (хол.) $= 2n[Na(H_2O)_4]^+ + (SiO_3^{2-})_n$,





3. $Na_2SiO_3 + (n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 2NaOH + SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)↓.
4. $Na_2SiO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SiO_2$↓ $+ 2NaCl + H_2O$.


5. $Na_2SiO_3 + 2NaOH$ (конц., хол.) $= Na_4SiO_4 + H_2O$.

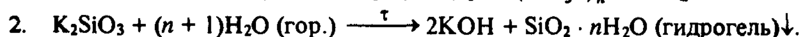

6. $Na_2SiO_3 + CO_2 = SiO_2\downarrow + Na_2CO_3$.

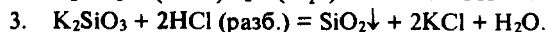
229. K_2SiO_3 — МЕТАСИЛИКАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный («жидкое стекло», содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается в горячей воде, реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 44[7], 226[5].

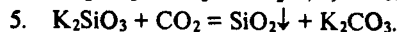
$$M_r = 154{,}28; \qquad t_{пл} = 976°\ C.$$

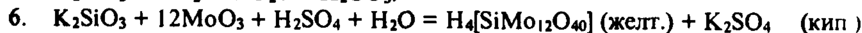

1. $nK_2SiO_3 + 12nH_2O$ (хол.) $= 2n[K(H_2O)_6]^+ + (SiO_3^{2-})_n$ (pH > 7, см. 228)

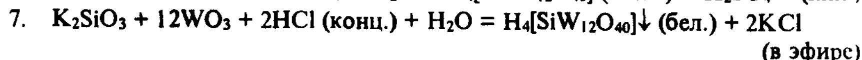

2. $K_2SiO_3 + (n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 2KOH + SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель)$\downarrow$.


3. $K_2SiO_3 + 2HCl$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 2KCl + H_2O$.


4. $4K_2SiO_3 + 3H_2O = K_2Si_4O_9\downarrow + 6KOH$ (кип., в разб. KOH)


5. $K_2SiO_3 + CO_2 = SiO_2\downarrow + K_2CO_3$.


6. $K_2SiO_3 + 12MoO_3 + H_2SO_4 + H_2O = H_4[SiMo_{12}O_{40}]$ (желт.) $+ K_2SO_4$ (кип.)

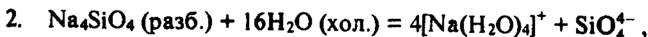

7. $K_2SiO_3 + 12WO_3 + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_4[SiW_{12}O_{40}]\downarrow$ (бел.) $+ 2KCl$ (в эфире)

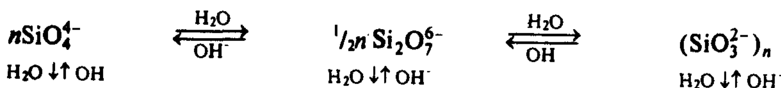
230. Na_4SiO_4 — ОРТОСИЛИКАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону), концентрированный раствор — коллоидный (содержит гидрозоль $SiO_2 \cdot nH_2O$). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 222[2], 226[3,4], 227[3].

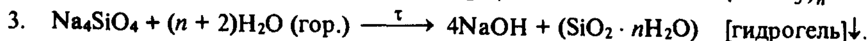
$$M_r = 184{,}04; \qquad t_{пл} = 1120°\ C\ (разл.); \qquad k_s = 28{,}3^{(20)}.$$


1. $Na_4SiO_4 = Na_2SiO_3 + Na_2O$ (выше 1120° C).

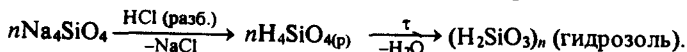

2. Na_4SiO_4 (разб.) $+ 16H_2O$ (хол.) $= 4[Na(H_2O)_4]^+ + SiO_4^{4-}$,

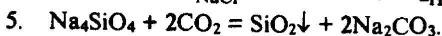

$$nSiO_4^{4-} \underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} {}^1/_2 n\,Si_2O_7^{6-} \underset{OH^-}{\overset{H_2O}{\rightleftarrows}} (SiO_3^{2-})_n$$
$$H_2O \downarrow\uparrow OH^- \qquad H_2O \downarrow\uparrow OH^- \qquad H_2O \downarrow\uparrow OH^-$$

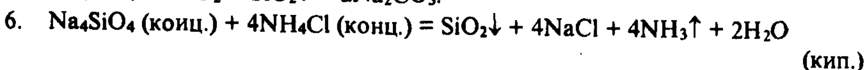

$$nH_3SiO_4^- \overset{H_2O}{\rightleftarrows} {}^1/_2 nH_4Si_2O_7^{2-} \overset{H_2O}{\rightleftarrows} (HSiO_3^-)_n .$$


3. $Na_4SiO_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} 4NaOH + (SiO_2 \cdot nH_2O)$ [гидрогель]$\downarrow$.


4. $Na_4SiO_4 + 4HCl$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (кип.),


$$nNa_4SiO_4 \xrightarrow[-NaCl]{HCl\ (разб.)} nH_4SiO_{4(p)} \xrightarrow[-H_2O]{\tau} (H_2SiO_3)_n\ (гидрозоль).$$


5. $Na_4SiO_4 + 2CO_2 = SiO_2\downarrow + 2Na_2CO_3$.


6. Na_4SiO_4 (конц.) $+ 4NH_4Cl$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 4NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.)

231. $Na_2Si_2O_5$ — ПЕНТАОКСИДИСИЛИКАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится без разложения. Химически растворяется в холодной воде (изменение состава аниона), разлагается горячей водой. Реагирует с кислотами, щелочами, диоксидом углерода. Получение см. 226[5].

$M_r = 182,15$; $d = 2,496$; $t_{пл} = 874°$ C.

1. $Na_2Si_2O_5 + 10H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + H_4Si_2O_7^{2-}$ (см. 230[2]).
2. $Na_2Si_2O_5 + (2n + 1)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $2NaOH + 2(SiO_2 \cdot nH_2O)$ [гидрогель]↓.
3. $Na_2Si_2O_5 + 2HCl$ (разб.) $= 2SiO_2\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
4. $Na_2Si_2O_5 + 6NaOH$ (конц., хол.) $= 2Na_4SiO_4 + 3H_2O$.
5. $Na_2Si_2O_5 + CO_2 = 2SiO_2\downarrow + Na_2CO_3$.

232. SiF_4 — ТЕТРАФТОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветный газ. В твердом состоянии легко сублимируется. Термически устойчивый. Не реагирует с концентрированной серной кислотой, ртутью при комнатной температуре. Энергично гидролизуется водой. Реагирует со щелочами, типичными металлами, аммиаком. Образует фторокомплексы. Получение см. 222[3, 7], 226[2, 6, 8], 236[1, 3], 237[1, 2, 6].

$M_r = 104,08$; $d_{(ж)} = 1,590^{(-78)}$; $\rho = 4,684$ г/л (н.у.);

$t_{субл} = -95,7°$ C; $t_{пл} = -90,2°$ C (p); $t_{кип} = -65°$ C (p).

1. $SiF_4 + 2H_2O$ (пар) $= SiO_2 + 4HF$ (выше 800° C).
2. $3SiF_4 + 2H_2O$ (гор.) $= SiO_2\downarrow + 2H_2[SiF_6]$.
3. $SiF_4 + 4H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows H_2SiO_4 + 4HF$ (примесь $H_2[SiF_6]$).
4. $SiF_{4(г)} + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2[SiF_6]$ (комн.).
5. $SiF_4 + 4M = Si + 4MF$ (500° C, M = Na, K),
   $SiF_4 + 2Mg = Si + 2MgF_2$ (500—600° C, примесь Mg_2Si).
6. $SiF_4 + Si \rightleftarrows 2SiF_{2(г)}$ (1100—1400° C, вак.).
7. $SiF_4 + 2MF = M_2[SiF_6]$ (200° C, p; M = Li, Na, K, Rb, Cs).

233. $SiCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД КРЕМНИЯ

Бесцветная жидкость. Низкоплавкий, легкокипящий, летучий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Полностью гидролизуется водой. Разлагается щелочами, реагирует с водородом, типичными металлами, оксидами металлов и неметаллов, аммиаком. Получение см. 222[8], 226[9].

$M_r = 169,90$; $d = 1,483^{(20)}$; $t_{пл} = -68,8°$ C;

$t_{кип} = +57,6°$ C.

1. $SiCl_4 + (2 + n)H_2O = SiO_2 \cdot nH_2O$ (гидрогель) $+ 4HCl$.

Элементарные акты:

а) $SiCl_4 + H_2O \longrightarrow [Si(H_2O)Cl_4]$ (активированный комплекс),
$[Si(H_2O)Cl_4] \longrightarrow SiCl_3(OH) + HCl$;

б) $SiCl_3(OH) + H_2O \longrightarrow [Si(H_2O)Cl_3(OH)]$ (активированный комплекс),
$[Si(H_2O)Cl_3(OH)] \longrightarrow SiCl_2(OH)_2 + HCl$;

в) $SiCl_2(OH)_2 \longrightarrow SiO_2 + 2HCl$;

г) $2SiCl_3(OH) \longrightarrow Cl_3Si{-}O{-}SiCl_3 + H_2O$,
$Si_2Cl_6O + 3H_2O \longrightarrow 2SiO_2 + 6HCl$.

2. $SiCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$,
$SiCl_4 + 8NaOH$ (конц.) $= Na_4SiO_4 + 4NaCl + 4H_2O$.
3. $SiCl_4 + 2H_2 = Si + 4HCl$ (800° С),
$SiCl_4 + 4H_2 = SiH_4 + 4HCl$ (1200—1300° С, кат. $AlCl_3$).
4. $SiCl_4 + Li[AlH_4] = SiH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$ (0° С, в эфире),
$SiCl_4 + Li[AlH_4] = Si + LiCl + AlCl_3 + 2H_2$ (выше 450° С).
5. $SiCl_4 \xrightarrow[-HCl]{H_2,\ \text{электрич. разряд}} Si_nCl_{2n+2}$ ($n = 2 \div 6$).
6. $SiCl_4 + 4M = Si$ (аморфн.) $+ 4MCl$ (600—700° С; M = Na, K).
7. $SiCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + Si$ (950° С).
8. $2nSiCl_4 + 3nMg = 2(SiCl)_n\downarrow + 3nMgCl_2$ (в эфире).
9. $nSiCl_4 + nSi = 2(SiCl_2)_n$ (желт.) [1250° С, охлаждение до 100° С].
10. $SiCl_4 \xrightarrow[SbCl_3]{SbF_3} SiCl_nF_{4-n}$ (кип., $n = 1 \div 3$, кат. $SbCl_5$).
11. $3SiCl_4 + 16NH_3 = Si_3N_4 + 12NH_4Cl$ (выше 400° С, ток Ar).
12. $3SiCl_{4(ж)} + P_4O_{10} = 4PCl_3O + 3SiO_2$.
13. $3SiCl_{4(ж)} + 2Al_2O_3 = 3SiO_2 + 4AlCl_3$ (40° С).
14. $SiCl_4 + 4KNCS = Si(NCS)_4 + 4KCl$ (140—150° С, в бензоле).
15. $SiCl_4 + 4AgNCO = Si(—NCO)_4 + 4AgCl$ (10° С, в бензоле).

234. SiS_2 — ДИСУЛЬФИД КРЕМНИЯ

Белый, чрезвычайно гигроскопичный, термически устойчивый. Чувствителен к кислороду воздуха. Полностью гидролизуется водой, особенно легко — при кипячении. Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с аммиаком при высокой температуре. Образует тиокомплексы. Получение см. 222[11, 16], 226[10].

$M_r = 92,22$; $d = 2,02$; $t_{пл} = 1090$° С; $t_{кип} = 1130$° С.

1. $nSiS_2 = (SiS)_n + nS$ (850° С, вак.).
2. $SiS_2 + 2H_2O = SiO_2\downarrow + 2H_2S$ (кип. в воде, разб. HCl).
3. $SiS_2 + 16HNO_3$ (конц.) $= SiO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 16NO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $SiS_2 + 4NaOH$ (разб.) $= SiO_2\downarrow + 2Na_2S + 2H_2O$.
5. $SiS_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= SiO_2\downarrow + 2NH_4HS$.

6. $SiS_2 + 3O_2$ (воздух) = $SiO_2 + 2SO_2$ (200—300° С).
7. $3SiS_2 + 4NH_3 = Si_3N_4 + 6H_2 + 6S$ (1200—1450° С).
8. $nSiS_2 + nSi = 2(SiS)_n$ (желт.) [850° С, вак.].
9. $SiS_2 + M_2S$ (конц.) = $M_2[SiS_3]$ (M = Na, K).

235. SiC — МОНОКАРБИД КРЕМНИЯ

Карборунд. Белый (технический продукт окрашен примесями в цвета от зеленого до сине-черного). Очень твердый (почти как алмаз). Полупроводник *n*-типа. На воздухе покрыт устойчивой пленкой SiO_2. Малореакционноспособный и химически стойкий, не реагирует со щелочами (в отсутствие кислорода), гидратом аммиака. Разлагается перегретым водяным паром, царской водкой, смесью концентрированных фтороводородной и азотной кислот. Реагирует с галогенами, азотом, типичными металлами, их пероксидами. Получение см. 222[13].

M_r = 40,10; d = 3,217; $t_{пл}$ = 2830° С (разл.).

1. SiC = Si + C (графит) [выше 2830° С].
2. $SiC + 2H_2O$ (пар) = $SiO_2 + CH_4$ (выше 1300° С).
3. $3SiC + 8HNO_3$ (конц.) = $3SiO_2\downarrow + 3CO_2\uparrow + 8NO\uparrow + 4H_2O$ (в конц. HCl),
   $3SiC + 18HF$ (конц.) + $8HNO_3$ (конц.) = $3H_2[SiF_6] + 3CO_2\uparrow + 8NO\uparrow +$
   $+ 10H_2O$.
4. $SiC + 4NaOH$ (конц.) + $O_2 = Na_4SiO_4$ + C (графит)$\downarrow + 2H_2O$,
   $SiC + 4NaOH + 2O_2 = Na_2SiO_3 + 2H_2O + Na_2CO_3$ (выше 350° С).
5. $2SiC + 3O_2 = 2SiO_2 + 2CO$ (950—1700° С).
6. $SiC + 2Cl_2 = SiCl_4$ + C (графит) [600—1200° С].
7. $6SiC + 7N_2 = 2Si_3N_4 + 3C_2N_2$ (1000—1400° С).
8. $2SiC + 5Mg = 2Mg_2Si + MgC_2$ (700° С).
9. $SiC + Na_2CO_3 + 2O_2 = Na_2SiO_3 + 2CO_2$ (выше 850° С),
   $SiC + 4Na_2O_2 = Na_2SiO_3 + Na_2CO_3 + 2Na_2O$ (700—800° С).

236. $H_2[SiF_6]$ — ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ(IV) ВОДОРОДА

Кремнефтороводородная кислота. В свободном (от воды) виде не выделен. Существует в растворе тетрафторида кремния в жидком HF. Устойчив в бесцветном водном растворе (максимальная массовая доля 0,61), перегоняется без разложения в виде 13,3%-го раствора. Твердые белые кристаллогидраты $H_2[SiF_6] \cdot 4H_2O$ [$t_{пл}$ = −53° С (с разл.)] и $H_2[SiF_6] \cdot 2H_2O$ ($t_{пл} \approx$ +19° С) имеют ионное строение $(H_5O_2^+)_2[SiF_6]$ и $(H_3O^+)_2[SiF_6]$. Не разлагается разбавленными кислотами. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с карбонатами щелочных, щелочноземельных металлов и аммония. Получение см. 222[3–5], 226[2], 232[2–4, 9].

M_r = 180,12; d = 1,111 (13,3%-й р-р), 1,314 (34%-й р-р).

1. $H_2[SiF_6] \rightleftarrows SiF_4 + 2HF$ (комн., в жидк. HF).
2. $H_2[SiF_6] + 2H_2O \rightleftarrows [Si(H_2O)_2F_4] + 2HF$ (pH < 7, см. 480[3]).
3. $H_2[SiF_6] = SiF_4\uparrow + 2HF$ (в конц. H_2SO_4).
4. $H_2[SiF_6] + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2[SiF_6]\downarrow + 2H_2O$,
   $H_2[SiF_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_2[SiF_6] + 2H_2O$.
5. $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6] + CO_2\uparrow + H_2O$ ($M = Li^+, NH_4^+, {}^1/_2Mg^{2+}$),
   $H_2[SiF_6] + M_2CO_3 = M_2[SiF_6]\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (M = Na, K, Rb, Cs),
   $H_2[SiF_6] + MCO_3 = M[SiF_6]\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (M = Ca, Sr, Ba).

237. $Na_2[SiF_6]$ — ГЕКСАФТОРОСИЛИКАТ(IV) НАТРИЯ

Малладрит. Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной, несколько лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с жидким HF. Получение см. 232[7], 236[4,5].

$M_r = 188{,}05$; $d = 2{,}68$; $t_{пл} = 846°$ C (р); $k_s = 0{,}6^{(20)}, 1{,}96^{(80)}$.

1. $Na_2[SiF_6] = 2NaF + SiF_4$ (570—600° C).
2. $Na_2[SiF_6] + H_2SO_4$ (98%-я) $= Na_2SO_4 + SiF_4\uparrow + 2HF\uparrow$.
3. $Na_2[SiF_6] + 8NaOH$ (конц., хол.) $= 6NaF + Na_4SiO_4 + 4H_2O$.
4. $Na_2[SiF_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2NaF + 4NH_4F + SiO_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $Na_2[SiF_6] + 2Na_2CO_3$ (конц.) $= 6NaF + SiO_2\downarrow + 2CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $Na_2[SiF_6] + 2HF_{(ж)} = 2Na(HF_2) + SiF_4\uparrow$ (кип.).
7. $3Na_2[SiF_6] + 4Al = 3Si + 2Na_3[AlF_6] + 2AlF_3$ (700° C).
8. $Na_2[SiF_6] \xrightarrow{\text{электролиз}} Si\downarrow$ (катод) $+ 2F_2\uparrow$ (анод) $+ 2NaF$ (в жидк. NaF).

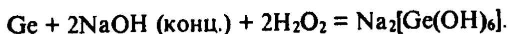
ГЕРМАНИЙ

238. Ge — ГЕРМАНИЙ

Светло-серый хрупкий твердый металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, переводится в раствор действием пероксида водорода в присутствии щелочей. Реагирует с кислородом, галогенами, халькогенами, аммиаком, фторо- и сероводородом. Получение см. 239[1], 240[10], 243[5].

$M_r = 72{,}610$; $d = 5{,}350$; $t_{пл} = 937°$ C; $t_{кип} \approx 2850°$ C.

1. $Ge + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Ge(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.
2. $Ge + 4HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} GeO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Ge + 4HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3GeCl_{4ж}\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $Ge + 2NaOH$ (разб.) $+ 2H_2O_2 = Na_2GeO_3 + 3H_2O$,


$Ge + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O_2 = Na_2[Ge(OH)_6]$.

5. $Ge + 4H^0$ (Mg, разб. H_2SO_4) $= GeH_4\uparrow$ (примеси Ge_nH_{2n+2} при $n > 1$).
6. $Ge + O_2 = GeO_2$ (выше 700° С).
7. $Ge + 2F_2 = GeF_4$ (100° С, сгорание во фторе),
   $Ge + 2E_2 = GeE_4$ (150—200° С, E = Cl; 350° С, E = Br; 560° С, E = I).
8. $Ge + 2S = GeS_2$ (600—860° С),
   $Ge + S = GeS$ (выше 1000° С).
9. $Ge + E = GeE$ (600—700° С; E = Se, Te).
10. $Ge + 2HF_ж = GeF_2 + H_2\uparrow$ (200° С, p),
    $Ge + H_2S = GeS + H_2$ (600—800° С).
11. $3Ge + 4NH_3 = Ge_3N_4 + 6H_2$ (650—700° С).
12. $Ge + CO_2 = GeO + CO$ (700—900° С).
13. $3Ge + 2SO_2 = 2GeO_2 + GeS_2$ (выше 500° С).

239. Ge_nH_{2n+2} — ПОЛИГЕРМАНЫ

Германоводороды ($n = 1 \div 5$). Бесцветный газ ($n = 1$), бесцветные жидкости ($n = 2 \div 5$). Термически неустойчивые. Реагируют с водой, кислородом. Ниже приведены реакции для GeH_4, свойства остальных германов аналогичны. Получение см. 238^5, 240^{12}, 243^8.

GeH_4: $M_r = 76{,}64$; $\rho = 3{,}420$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -165{,}8°$ С; $t_{кип} = -88{,}5°$ С.

Ge_2H_6: $M_r = 151{,}27$; $d_{(т)} = 1{,}98$; $t_{пл} = -109°$ С; $t_{кип} = +30°$ С.

Ge_3H_8: $M_r = 225{,}89$; $d_{(т)} = 2{,}2$; $t_{пл} = -105{,}6°$ С; $t_{кип} = +110{,}7°$ С.

Ge_4H_{10}: $M_r = 300{,}52$; $t_{кип} = +177°$ С.

Ge_5H_{12}: $M_r = 375{,}15$; $t_{кип} = +235°$ С.

1. $GeH_4 = Ge + 2H_2$ (220—350° С).
2. $GeH_4 + 2H_2O$ (гор.) $= GeO_2\downarrow + 4H_2\uparrow$.
3. $GeH_4 + 2O_2 = GeO_2 + 2H_2O$ (выше 200° С).
4. $GeH_4 + 4S = GeS_2 + 2H_2S$.
5. $GeH_4 + 4AgNO_3 = Ag_4Ge\downarrow + 4HNO_3$.

240. GeO_2 — ОКСИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Белый, существует в двух полиморфных модификациях (α-тетрагональная, β-тригональная) и в аморфной (стекловидной) форме. Прокаленные α-модификация и аморфная форма химически пассивны; приведенные ниже реакции относятся к β-модификации. Плохо реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат $mGeO_2 \cdot nH_2O$, весьма реакционноспособный. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Получение см. $238^{2,6}$, $239^{2,3}$, 241^4, $243^{1,3}$, $245^{1,2,6}$.

$M_r = 104{,}61$; $d = 6{,}239$ (α), 4,703 (β), 3,637 (аморфн.);

t ($\alpha \rightarrow \beta$) = 1033° С; $t_{пл} = 1116°$ С; $k_s = 0{,}43^{(20)}$, $1{,}0^{(100)}$.

1. $m GeO_2 \cdot n H_2O = m GeO_2 + n H_2O$ (380° C).

2. $GeO_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows H_2GeO_{3(р)}$,

$HGeO_3 + H_2O \rightleftarrows HGeO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 8,73$,

$HGeO_3^- + H_2O \rightleftarrows GeO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12,72$.

3. $GeO_2 + 4HCl$ (конц.) $= GeCl_4 + 2H_2O$ (170—180° С, *p*),

$GeO_2 + 4HCl_{(г)} = GeCl_4 + 2H_2O$ (450—500° С).

4. $GeO_2 + 2NaOH$ (15—20%-й, гор.) $= Na_2GeO_3 + H_2O$,

$GeO_2 + 2NaOH$ (>20%-й) $+ 2H_2O = Na_2[Ge(OH)_6]$.

5. $GeO_2 + 4HF$ (конц.) $= GeF_4\uparrow + 2H_2O$.

6. $GeO_2 + 2H_2S = GeS_2 + 2H_2O$ (760—800° С).

7. $GeO_2 + 6HF$ (конц.) $+ 2MCl = M_2[GeF_6]\downarrow + 2HCl + 2H_2O$ (M = K, $^1/_2$Ba).

8. $GeO_2 + Na_2CO_3 = Na_2GeO_3 + CO_2$ (1200° С),

$GeO_2 \xrightarrow{M_2O,\ 1000^\circ C} M_2GeO_3, M_6Ge_2O_7, M_4GeO_4$ (M = Li, Na, K).

9. $GeO_2 + MO = MGeO_3$ (1200° С; M = Mg, Ca, Sr, Ba).

10. $GeO_2 + 2H_2 = Ge + 2H_2O$ (600—650° С),

$GeO_2 + C$ (кокс) $= Ge + CO_2$ (500—600° С, в атмосфере H_2).

11. $GeO_2 + H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ H_2O = Ge(OH)_2\downarrow + H_2(PHO_3)$ [100° С].

12. $GeO_2 + Na[BH_4] + CH_3COOH$ (конц.) $+ H_2O = GeH_4\uparrow + B(OH)_3\downarrow +$
$+ Na(CH_3COO)$.

13. GeO_2 (аморфн.) $\longrightarrow \alpha\text{-}GeO_2$ (350—380° С, *p*, в воде).

241. Na_2GeO_3 — ГЕРМАНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами, в концентрированных щелочах меняет состав аниона. Получение см. 238[4], 240[4, 8].

$M_r = 166,59$; $d = 3,31$; $t_{пл} = 1070°$ С; $k_s = 23,6^{(20)}, 49,2^{(50)}$.

1. $Na_2GeO_3 \cdot 7H_2O = Na_2GeO_3 + 7H_2O$ (300° С).

2. Na_2GeO_3 (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + GeO_3^{2-}$,

$GeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HGeO_3^- + OH^-$; $pK_о = 1,28$.

3. $Na_2GeO_3 + 6HCl$ (конц.) $= Na_2[GeCl_6] + 3H_2O$.

4. $Na_2GeO_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= GeO_2\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.

5. $Na_2GeO_3 + 3H_2O$ (хол.) $= Na_2[Ge(OH)_6]$ (в конц. NaOH).

242. $GeCl_2$ — ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ(II)

Белый мономер, устойчив только в диоксановом растворе. Легко переходит в желтый полимер $(GeCl_2)_n$, нелетучий, термически неустойчивый. Реагирует с водой, кислотами, щелочами. Окисляется кислородом. Получение см. 243[6], 244[2].

$M_r = 143,52.$

1. $2GeCl_2 = GeCl_4 + Ge$ (75—460° C).
2. $GeCl_2 + 2H_2O = Ge(OH)_2\downarrow + 2HCl$.
3. $GeCl_2 + HCl_{(г)} = GeHCl_{3ж}$ (или $H[GeCl_3]$ [40° C].
4. $GeCl_2 + 2HNO_3$ (конц., гор.) $= GeO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2HCl$.
5. $GeCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Ge(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
6. $2GeCl_2 + O_2 = GeO_2 + GeCl_4$ (60—70° C).
7. $GeCl_2 + H_2S_{(г)} = GeS\downarrow + 2HCl$ (в конц. HCl).

243. $GeCl_4$ — ХЛОРИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Бесцветная жидкость, кипит без разложения. Неустойчив во влажном воздухе («дымит»). Гидролизуется водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой (при перемешивании), щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 238[3, 7], 240[3], 242[1, 6].

$M_r = 214,42$; $d = 1,880^{(20)}$; $t_{пл} = —49,5°$ C; $t_{кип} = +83,1°$ C.

1. $GeCl_4 + 2H_2O = GeO_2\downarrow + 4HCl$.
2. $GeCl_4 + 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[GeCl_6]$.
3. $GeCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= GeO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$.
4. $GeCl_4 + 2H_2S_{(г)} = GeS_2\downarrow + 4HCl$ (в конц. HCl).
5. $GeCl_4 + 2H_2 = Ge + 4HCl$ (700° C).
6. $GeCl_4 + H(PH_2O_2) + H_2O = GeCl_2 + H_2(PHO_3) + 2HCl$ (в конц. HCl).
7. $GeCl_{4(ж)} + 2MCl = M_2[GeCl_6]$ (M = Rb, Cs).
8. $GeCl_4 + Li[AlH_4] = GeH_4\uparrow + LiCl + AlCl_3$ (в эфире).

244. GeS — СУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ(II)

Серо-черный с красным оттенком, устойчив на воздухе, плавится без разложения. Не растворяется в воде. В прокаленном виде химически пассивен. Реагирует с кислотами, щелочами, кислородом. Переводится в раствор полисульфидом аммония. Получение см. 238[8, 10], 242[7], 245[4, 5].

$M_r = 104,68$; $d = 4,01$; $t_{пл} = 655°$ C; $ПР^{18} = 3,0 \cdot 10^{-35}$.

1. $GeS_{(т)} + H_2O \rightleftarrows (Ge^{2+})? + HS^- + OH^-$ (практически не идет).
2. $GeS + 2HCl$ (конц.) $= GeCl_2 + H_2S\uparrow$.
3. $GeS + 2HI$ (конц.) $= GeI_2\downarrow + H_2S\uparrow$ (80° C, в жидк. $CHCl_3$).
4. $GeS + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= GeO_2\downarrow + H_2SO_4 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $GeS + 2NaOH$ (разб.) $= Ge(OH)_2\downarrow + Na_2S$ (кип.).
6. $GeS + 2O_2 = GeO_2 + SO_2$ (800—1000° C).
7. $GeS + (NH_4)_2(S_n) = (NH_4)_2[GeS_3] + (n - 2)S\downarrow$.

245. GeS_2 — СУЛЬФИД ГЕРМАНИЯ(IV)

Белый, в расплаве — темный, летуч в вакууме. Гидролизуется водой. Реагирует с кислотами, щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Переводится в раствор сульфидами щелочных металлов. Получение см. 238^8, 239^4, 240^6, 243^4.

$$M_r = 136{,}74; \qquad d = 2{,}94; \qquad t_{пл} = 825°\ C.$$

1. $GeS_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} GeO_2\downarrow + 2H_2S\uparrow$ (кип.).
2. $GeS_2 + 16HNO_3$ (конц.) $= GeO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 16NO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $3GeS_2 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2[Ge(OH)_6] + 2Na_2[GeS_3]$.
4. $GeS_2 + H_2 = GeS + H_2S$ (350—400° C).
5. $GeS_2 + H(PH_2O_2) + H_2O = GeS\downarrow + H_2(PHO_3) + H_2S\uparrow$ (в конц. HCl).
6. $GeS_2 + 3O_2 = GeO_2 + 2SO_2$ (1000° C).
7. $GeS_2 + Na_2S$ (конц.) $= Na_2[GeS_3]$,

   $GeS_2 \xrightarrow{Na_2S} Na_2[GeS_3], Na_6[Ge_2S_7], Na_4[GeS_4]$ (400° C).

ОЛОВО

246. Sn — ОЛОВО

Серебристо-белый очень мягкий металл, тягучий при комнатной температуре (β-модификация, белое олово). Ниже +13,2° С рассыпается в серый порошок (α-модификация, серое олово). Низкоплавкий, высококипящий. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется галогенами, кислородом, халькогенами. Получение см. 247^8, 249^4, 250^{10}, $252^{16,\,17}$.

$$M_r = 118{,}710; \qquad d = 5{,}75\ (\alpha),\ 7{,}31\ (\beta);$$
$$t_{пл} = 231{,}9681°\ C; \qquad t_{кип} = 2620°\ C.$$

1. $Sn + 3HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} H[SnCl_3] + H_2\uparrow$,

   $Sn + 2HCl_{(г)} = SnCl_2 + H_2$ (150—250° C).
2. $Sn + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} SnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ [примесь $Sn(SO_4)_2$].
3. $Sn + 4HNO_3$ (конц.) $= SnO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.),

   $5Sn + 12HNO_3$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} 5Sn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (примесь NO),

   $4Sn + 10HNO_3$ (оч. разб.) $\xrightarrow{\tau} 4Sn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
4. $Sn + NaOH$ (конц., хол.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} Na[Sn(OH)_3] + H_2\uparrow$.

   $Sn + 2NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] + 2H_2\uparrow$ (кип.).
5. $3Sn + 4HNO_3$ (конц.) $+ 18HCl$ (конц.) $= 3H_2[SnCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
6. $Sn + O_2 = SnO_2$ (200° C, сжигание на воздухе).
7. $Sn + 2E_2 = SnE_4$ (до 100° C, E = F; комн., E = Cl, Br),
8. $Sn + I_2 = SnI_2$ (кип. в разб. HCl),

$Sn + 2I_2 = SnI_4$ (кип. в жидк. CCl_4).

9. $Sn + E = SnE$ (900° C; E = S, Se, Te),

$Sn + 2S = SnS_2$ (430—440° C, в присутствии NH_4Cl).

10. Sn (порошок) + $CuSO_{4(р)} = SnSO_4 + Cu\downarrow$ (в разб. H_2SO_4).

247. SnO — ОКСИД ОЛОВА(II)

Темно-синий (почти черный), при умеренном нагревании разлагается, при дальнейшем нагревании продукты разложения вновь образуют SnO, устойчивый в жидком и газообразном состояниях. Не реагирует с водой, разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется на воздухе при слабом нагревании. Получение см. 248[9], 249[1, 4], 252[9].

$M_r = 134{,}71$; $d = 6{,}25$; $t_{пл} = 1040°$ C; $t_{кип} = 1425°$ C.

1. $2SnO = SnO_2 + Sn_{(ж)}$ (400° C).
2. $SnO_{(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 26{,}80$.
3. $SnO + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + H_2O$.
4. $SnO + NaOH$ (конц.) $+ H_2O \rightleftarrows Na[Sn(OH)_3]$ (комн.),
   $SnO + 2NaOH = Na_2SnO_2 + H_2O$ (400° C).
5. $2SnO + O_2$ (воздух) $= 2SnO_2$ (выше 220° C).
6. $SnO + 2HF$ (конц.) $= SnF_2 + H_2O$ (60° C).
7. $SnO + MO = (MSn)O_2$ (1000° C; M = Ca, Sr, Ba).

248. SnO₂ — ОКСИД ОЛОВА(IV)

Касситерит. Белый, плавится и кипит без разложения. Из раствора кристаллизуется гидрат $SnO_2 \cdot nH_2O$ ($1 < n \le 2$, α-модификация), при стоянии под раствором переходит в химически пассивную β-модификацию ($n \le 1$); соединения стехиометрического состава $Sn(OH)_4$ и H_2SnO_3 не выделены. Все указанные ниже реакции относятся к α-$SnO_2 \cdot nH_2O$. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с концентрированными кислотами и щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом, оловом. Получение см. 246[3], 247[1, 5], 251[1, 4, 6, 7], 253[1, 2, 5, 6].

$M_r = 150{,}71$; $d = 7{,}00$; $t_{пл} = 1630°$ C; $t_{кип} = 2500°$ C.

1. $SnO_2 \cdot nH_2O = SnO_2 + nH_2O$ (600° C).
2. $SnO_{2(т)} + 8H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_6]^{4+} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 57{,}32$.
3. $SnO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[SnCl_6] + 2H_2O$.
4. $SnO_2 + 2H_2SO_4$ (разб., гор.) $\xrightarrow{\tau} Sn(SO_4)_2 + 2H_2O$.
5. $SnO_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Sn(OH)_6]$ (60—70° C).
6. $SnO_2 + 2NaOH = Na_2SnO_3 + H_2O$ (350—400° C).
7. $SnO_2 + 2M_2O = M_4SnO_4$ (500° C; M = Na, K).

8. $SnO_2 + 2H_2 = Sn + 2H_2O$ (500—600° C),
$SnO_2 + 2C$ (кокс) $= Sn + 2CO$ (800—900° C).
9. $SnO_2 + Sn = 2SnO$ (1000—1100° C).
10. $SnO_2 + 2KNCS = SnS + 2CO + N_2 + K_2S$ (450° C).
11. $SnO_2 + 2Na_2CO_3 + 4S = Na_2[SnS_3] + Na_2SO_4 + 2CO_2$ (400—500° C).

249. $Sn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ОЛОВА(II)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Практически не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат mSnO · nH₂O, соединение стехиометрического состава не выделено. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Сильный восстановитель в щелочной среде. Получение см. 251[4, 6, 7], 252[5, 6].

$$M_r = 152{,}72.$$

1. $Sn(OH)_2 = SnO + H_2O$ (60—120° C, в атмосфере H_2).
2. $Sn(OH)_{2(т)} + 3H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $рПР^{25} = 26{,}26$,
$Sn(OH)_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Sn(OH)_3]^- + H_3O^+$; $рПР^{25} = 14{,}43$.
3. $Sn(OH)_2 + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + 2H_2O$.
4. $Sn(OH)_2 + NaOH$ (конц.) $= Na[Sn(OH)_3]$,
$2Na[Sn(OH)_3]_{(р)} \xrightarrow{\tau} Sn\downarrow + Na_2[Sn(OH)_6]$ (комн.),
$Na[Sn(OH)_3]_{(р)} = NaOH + SnO\downarrow + H_2O$ (кип., в атмосфере N_2),
$2Na[Sn(OH)_3]_{(р)} \xrightarrow{электролиз} 2Sn\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2NaOH + 2H_2O$.
5. $Sn(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O + N_2H_4 \cdot H_2O = Na_2[Sn(OH)_6] +$
$+ 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
6. $3Sn(OH)_2 + 12NaOH$ (конц.) $+ 2Bi(NO_3)_3 = 3Na_2[Sn(OH)_6] + 2Bi\downarrow + 6NaNO_3$.
7. $3Sn(OH)_2 + 8KOH$ (конц.) $+ 8H_2O + 2K_2CrO_4 = 3K_2[Sn(OH)_6] +$
$+ 2K_3[Cr(OH)_6]$.

250. $SnSO_4$ — СУЛЬФАТ ОЛОВА(II)

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Растворяется в холодной воде, при стоянии раствора выпадает осадок. Устойчив в подкисленном растворе. Разлагается кипящей водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель. Получение см. 246[2, 10].

$$M_r = 214{,}77; \qquad k_s = 18{,}8^{(19)}.$$

1. $SnSO_4 = SnO + SO_3 \rightleftarrows SnO_2 + SO_2$ (выше 360° C).
2. $SnSO_4 \cdot 3H_2O = SnSO_4 + 3H_2O$ (40° C, вак., над P_4O_{10}).
3. $SnSO_4$ (разб.) $+ H_2O = [Sn(H_2O)SO_4]$,
$7[Sn(H_2O)SO_4] + 13H_2O \rightleftarrows [Sn_3(OH)_4]^{2+} + [Sn_4(OH)_6]^{2+} + 7SO_4^{2-} + 10H_3O^+$.

4. $SnSO_4$ (разб.) + $2H_2O$ = $Sn(OH)_2\downarrow$ + H_2SO_4 (кип.).
5. $SnSO_4$ + 3HCl (конц.) = $H[SnCl_3]$ + H_2SO_4.
6. $SnSO_4$ + 2NaOH (разб.) = $Sn(OH)_2\downarrow$ + Na_2SO_4,
   $SnSO_4$ + 3NaOH (конц.) = $Na[Sn(OH)_3]$ + Na_2SO_4.
7. $SnSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Sn(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
8. $4SnSO_4 + O_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2SnO_2\downarrow + Sn_2SO_4(OH)_2\downarrow + 3H_2SO_4$.
9. $5SnSO_4$ + 30HCl (конц.) + $2KMnO_4$ = $5H_2[SnCl_6] + 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$
   $+ 2H_2SO_4 + 8H_2O$.
10. $2SnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Sn\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

251. $Sn(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ ОЛОВА(IV)

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Растворяется в подкисленной воде, разлагается в кипящей воде. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 248^4, 253^4.

$M_r = 310{,}83$; $d = 4{,}5$ (кр.).

1. $Sn(SO_4)_2 = SnO_2 + 2SO_3$ (150—200° C).
2. $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Sn(SO_4)_2$ (насыщ.) $+2H_2O$ (комн., в разб. H_2SO_4),
   $Sn(SO_4)_2 \cdot 2H_2O = SnSO_4(OH)_2 + H_2SO_4$ (выше 50° C).
3. $Sn(SO_4)_2$ (разб.) + $nH_2O = [Sn(H_2O)_n(SO_4)]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
4. $Sn(SO_4)_2 + 2H_2O = SnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$ (кип.).
5. $Sn(SO_4)_2$ + 6HCl (конц.) = $H_2[SnCl_6] + 2H_2SO_4$.
6. $Sn(SO_4)_2$ + 4NaOH (разб.) = $SnO_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$,
   $Sn(SO_4)_2$ + 6NaOH (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6] + 2Na_2SO_4$.
7. $Sn(SO_4)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

252. $SnCl_2$ — ХЛОРИД ОЛОВА(II)

Белый, плавится и кипит без разложения. При стоянии на воздухе гидролизуется влагой и окисляется O_2. Хорошо растворяется в малом количестве воды, при разбавлении раствора выпадает осадок. Кристаллогидрат $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ имеет строение $[Sn(H_2O)Cl_2] \cdot H_2O$ («оловянная соль»). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Обычно для реакций в растворе берут $H[SnCl_3]$ — продукт химического растворения $SnCl_2$ в концентрированной хлороводородной кислоте. Получение см. 246^1.

$M_r = 189{,}62$; $d = 3{,}95$; $t_{пл} = 247°$ C;
$t_{кип} = 652°$ C; $k_s = 269{,}8^{(15)}$.

1. $SnCl_2 \cdot 2H_2O = Sn[(H_2O)Cl_2] + H_2O$ (80° C),
   $SnCl_2 \cdot 2H_2O = SnCl_2 + 2H_2O$ (130—135° C, ток сухого HCl).
2. $SnCl_2$ (конц.) + $H_2O = [Sn(H_2O)Cl_2]$,
   $7[Sn(H_2O)Cl_2] + 13H_2O \longrightarrow [Sn_3(OH)_4]^{2+} + [Sn_4(OH)_6]^{2+} + 14Cl^- + 10H_3O^+$.

3. $SnCl_2$ (конц.) + H_2O = $SnCl(OH)\downarrow$ + HCl (разбавление).
4. $SnCl_2$ + HCl (конц.) = $H[SnCl_3]$.
5. $SnCl_2$ + 2NaOH (разб.) = $Sn(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl,
   $SnCl_2$ + 3NaOH (конц.) = $Na[Sn(OH)_3]$ + 2NaCl.
6. $SnCl_2$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Sn(OH)_2\downarrow$ + $2NH_4Cl$.
7. $SnCl_2$ + O_2 (воздух) + $2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{\tau}$ $2SnCl_4$ + 4SnCl(OH).
8. $SnCl_2$ (конц.) + H_2S (насыщ.) = $SnS\downarrow$ + 2HCl.
9. $SnCl_2$ + Na_2CO_3 = SnO + 2NaCl + CO_2 (750—900° C, в атмосфере N_2).
10. $SnCl_2$ + 4HCl (конц.) + Br_2 = $H_2[SnCl_6]$ + 2HBr (примесь $H_2[SnBr_6]$).
11. $5SnCl_2$ + 26HCl (конц.) + $2KMnO_4$ = $5H_2[SnCl_6]$ +$2MnCl_2$ + 2KCl + $8H_2O$,
    $3SnCl_2$ + 20HCl (конц.) + $K_2Cr_2O_7$ = $3H_2[SnCl_6]$ + $2CrCl_3$ + $7H_2O$ + 2KCl.
12. $SnCl_2$ + 2HCl (конц.) + $2FeCl_3$ = $H_2[SnCl_6]$ + $2FeCl_2$.
13. $SnCl_2$ + 4HCl (конц.) + $2AgNO_3$ = $H_2[SnCl_6]$ + $2Ag\downarrow$ + $2HNO_3$.
14. $SnCl_2$ (конц.) + MCl (конц.) = $M[SnCl_3]$ (M = Na, K).
15. $SnCl_2$ + Cl_2 = $SnCl_4$ (комн.).
16. $SnCl_2$ + M = MCl_2 + Sn (200—300° C; M = Mg, Zn),
    $3SnCl_2$ + 2Al = $2AlCl_3$ + 3Sn (250—300° C).
17. $SnCl_{2(р)}$ $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $Sn\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

253. $SnCl_4$ — ХЛОРИД ОЛОВА(IV)

Бесцветная маслообразная жидкость («оловянное масло»), кипит без разложения. Неустойчив во влажном воздухе («дымит»). Апротонный растворитель; хорошо растворяет фосфор, серу, нод, трииодид мышьяка, иодид олова(IV). Реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Обычно для реакций в растворе берется в виде $H_2[SnCl_6]$. Получение см. 246^7, $252^{7,15}$.

M_r = 260,52; $d = 2,2262^{(20)}$; $t_{пл}$ = −33° C; $t_{кип}$ = +114,1° C.

1. $SnCl_4 \cdot 5H_2O\downarrow$ $\rightleftarrows$ $SnCl_4$ (насыщ.) + $5H_2O$ (19—56° C, в конц. HCl),
   $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ = SnO_2 + 4HCl + H_2O (выше 200° C),
   $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ + $5SCl_2O_{(ж)}$ = $SnCl_4$ + $5SO_2$ + 10HCl (кип.).
2. $SnCl_4$ + $2H_2O$ = $SnO_2\downarrow$ + 4HCl (примесь $H_2[SnCl_6]$).
3. $SnCl_4$ + 2HCl (конц.) = $H_2[SnCl_6]$).
4. $SnCl_4$ + $2H_2SO_4$ (конц.) = $Sn(SO_4)_2$ + $4HCl\uparrow$ (кип.).
5. $SnCl_4$ + 4NaOH (разб.) = $SnO_2\downarrow$ + 4NaCl + $2H_2O$,
   $SnCl_4$ + 6NaOH (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6]$ + 4NaCl.
6. $SnCl_4$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow$ + $4NH_4Cl$ + $2H_2O$.
7. $SnCl_4$ + 4HF = SnF_4 + 4HCl (130—220° C).
8. $SnCl_4$ + 2MCl (конц.) = $M_2[SnCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$).
9. $SnCl_{4(ж)}$ + Cl_2O = $2Cl_2$ + $SnCl_2O$.
10. $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ + $5N_2O_{5(ж)}$ =$Sn(NO_3)_4$ + 4HCl + $6HNO_3$.
11. $SnCl_4$ + $Li[AlH_4]$ = $SnH_4\uparrow$ + LiCl + $AlCl_3$ (−20° C, в эфире).

254. SnS — СУЛЬФИД ОЛОВА(II)

Герценбергит. Коричневый и темно-серый, мягкий. Возгоняется при нагревании в потоке H_2. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака сульфидами щелочных металлов. Разлагается кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием полисульфида аммония. Получение см. 246^9, 248^{10} 252^8, 255^1.

$$M_r = 150{,}78; \quad d \approx 5{,}1; \quad t_{пл} = 880° C; \quad рПР^{25} = 27{,}52.$$

1. $SnS + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + H_2S\uparrow$.
2. $SnS + 10HNO_3$ (конц.) $= SnO_2\downarrow + 10NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O$.
3. $SnS + 3NaOH$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} Na[Sn(OH)_3] + Na_2S$.
4. $SnS + (NH_4)_2(S_n) = (NH_4)_2[SnS_3] + (n-2)S\downarrow$.
5. $SnS + 2O_2 = SnO_2 + SO_2$ (700—800° C).

255. SnS_2 — СУЛЬФИД ОЛОВА(IV)

Желтый, мягкий, жирный на ощупь как графит («сусальное золото»). Устойчив на воздухе, при нагревании темнеет и разлагается. Не растворяется в воде. Образует коричневый кристаллогидрат $SnS_2 \cdot 2H_2O$. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированной хлороводородной кислоте. Переводится в раствор концентрированными щелочами, сульфидами щелочных металлов, гидросульфидом аммония. Получение см. 246^9, 256^5.

$$M_r = 182{,}84; \quad d = 4{,}5; \quad рПР^{25} = 57{,}64.$$

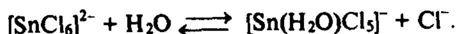
1. $SnS_2 = SnS + S$ (500—600° C).
2. $SnS_2 + 3HCl$ (конц.) $= H[SnCl_3] + H_2S\uparrow + S\downarrow$.
3. $3SnS_2 + 6NaOH$ (конц.) $= 2Na_2[SnS_3] + Na_2[Sn(OH)_6]$.
4. $SnS_2 + Na_2S$ (разб.) $= Na_2[SnS_3]$, $SnS_2 + 2Na_2S$ (конц.) $= Na_4[SnS_4]$.
5. $2SnS_2 + 3NH_4HS$ (конц.) $+ 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2[SnS_3] +$
   $+ (NH_4)_4[SnS_4] + 3H_2O$.
6. $SnS_2 + 3O_2 = SnO_2 + 2SO_2$ (600—800° C).

256. $H_2[SnCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОСТАННАТ(IV) ВОДОРОДА

Белый (в виде кристаллогидрата), гигроскопичный. Неустойчив во влажном воздухе и при слабом нагревании. Растворяется в воде, сильная кислота, протекает частичная акватация аниона. Устойчив в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом. Восстанавливается оловом. Получение см. 246^5, 248^3, $252^{10, 11}$, 253^3.

$$M_r = 333{,}14; \quad d = 1{,}925 \text{ (кр.)}; \quad t_{пл} = 19{,}2° C \text{ (кр.)}.$$

1. $H_2[SnCl_6] \cdot 6H_2O = SnCl_4 \cdot 5H_2O + 2HCl + H_2O$ (25—30° C).
2. $H_2[SnCl_6] + 2H_2O = 2H_3O^+ + [SnCl_6]^{2-}$,


$[SnCl_6]^{2-} + H_2O \rightleftarrows [Sn(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$.

3. $H_2[SnCl_6]$ (конц.) + 2NaOH (разб.) = $Na_2[SnCl_6] + 2H_2O$,
$Na_2[SnCl_6]$ + 6NaOH (конц.) = $Na_2[Sn(OH)_6]$ + 6NaCl.
4. $H_2[SnCl_6]$ (конц.) + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $(NH_4)_2[SnCl_6] + 2H_2O$,
$(NH_4)_2[SnCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $SnO_2\downarrow + 6NH_4Cl + 2H_2O$.
5. $H_2[SnCl_6] + 2H_2S_{(г)} = SnS_2\downarrow + 4HCl$.
6. $H_2[SnCl_6] + Sn \rightleftarrows 2H[SnCl_3]$.

257. $Na_2[Sn(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОСТАННАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде, растворимость понижается с ростом температуры. Кристаллогидратов ие образует. Реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 246^4, 248^5, $249^{4,5}$.

$M_r = 266,73$; $k_s = 61,3^{(15,5)}$, $50^{(100)}$.

1. $Na_2[Sn(OH)_6] = Na_2SnO_3 + 3H_2O$ (140° С),
$3Na_2SnO_3 = 3Na_2O + 3SnO_2$ (900° С).
2. $Na_2[Sn(OH)_6]$ (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^{2+} + [Sn(OH)_6]^{2-}$.
3. $Na_2[Sn(OH)_6]$ + 2HCl (разб.) = $SnO_2\downarrow + 2NaCl + 4H_2O$.
4. $Na_2[Sn(OH)_6] + CO_2 = SnO_2\downarrow + Na_2CO_3 + 3H_2O$.
5. $Na_2[Sn(OH)_6] + M(NO_3)_2 = M[Sn(OH)_6]\downarrow + 2NaNO_3$ (M = Ca, Sr, Ba).

СВИНЕЦ

258. Pb — СВИНЕЦ

Серый с голубым оттенком, тяжелый, очень мягкий, ковкий пластичный металл. Низкоплавкий, иа воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой. Малореакционноспособный; пассивируется в воде, хлороводородной кислоте, разбавленной серной кислоте, концентрированной азотной кислоте. Не реагирует с гидратом аммиака. Слабый восстановитель; переводится в раствор концентрированной серной кислотой, разбавленной азотной кислотой; окисляется кислородом, галогенами, халькогенами. Получение см. $264^{17,19}$, 265^{10}, 266^7, $269^{7,8}$.

$M_r = 207,2$; $d = 11,337$; $t_{пл} = 327,502$° С; $t_{кип} = 1745$° С.

1. $Pb + 3H_2SO_4$ (> 80%) = $Pb(HSO_4)_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (30—50° С),
$Pb + 2H_2SO_4$ (конц.) = $PbSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
2. $3Pb + 8HNO_3$ (разб., гор.) = $3Pb(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. Pb + 2NaOH (конц.) + $2H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2[Pb(OH)_4] + H_2\uparrow$.
4. $2Pb + O_2 = 2PbO$ (выше 600° С).
$3Pb + 2O_2 = (Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ (400—500° С).
5. $Pb + E_2 = PbE_2$ (200—300° С; E = F, Cl, Br, I),

$Pb + 2F_2 = PbF_4$ (400—500° C).

6. $Pb + 2HF = PbF_2 + H_2$ (160° C).

7. $Pb + E = PbE$ (800—1200° C; E = S, Se, Te).

8. $2Pb$ (порошок) $+ 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2Pb(OH)_2\downarrow$,

$2Pb + H_2O + O_2 + CO_2 \xrightarrow{\tau} Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow$.

259. PbO — ОКСИД СВИНЦА(II)

Красный (низкотемпературная α-модификация, глёт) или желтый (высокотемпературиая β-модификация, массикот). Термически устойчивый. Очень плохо реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом и монооксидом углерода. Получение см. $262^{1,4}$, 263^{1}, $264^{1,18}$, 269^{4}.

$$M_r = 223{,}20; \quad d = 9{,}13\ (\alpha),\ 9{,}45\ (\beta); \quad t_{пл} = 886°\ C; \quad t_{кип} = 1535°\ C;$$

$$t\ (\alpha \rightarrow \beta) = 488°\ C; \quad k_s = 0{,}279^{(22)}\ (\alpha), \quad 0{,}513^{(22)}\ (\beta).$$

1. $PbO_{(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $рПР^{25} = 15{,}42$.

2. $PbO + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + H_2O$,
$PbO + 2HNO_3$ (разб.) $= Pb(NO_3)_2 + H_2O$.

3. $PbO + H_2O$ (гор.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4]$,
$PbO + 2NaOH = (Na_2Pb)O_2 + H_2O$ (400° C).

4. $2PbO + CO_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow$.

5. $6PbO + O_2 = 2(Pb_2^{II}Pb^{IV})O_4$ (445—480° C).

6. $2PbO + 4CaCO_3 + O_2 = 2(Ca_2Pb)O_4$ (оранж.) $+ 2CO_2$ (800° C).

7. $2PbO + Ca(ClO)_2 = 2PbO_2\downarrow + CaCl_2$ (в разб. NaOH).

8. $PbO + TiO_2 = (TiPb)O_3$ (желт.) [выше 400° C].

9. $PbO + H_2 = Pb + H_2O$ (200—350° C),
$PbO + CO = Pb + CO_2$ (300—400° C).

10. $PbO + MCN = Pb + MOCN$ (400—500° C; M = Na, K).

11. $PbO + H_2O + C(NH_2)_2O = PbCO_3\downarrow + 2NH_3\uparrow$
(180° C, p, в разб. CH_3COOH).

12. $PbO + 3H_2O + 2NaOH \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ Na_2[Pb(OH)_6]$.

260. PbO_2 — ОКСИД СВИНЦА(IV)

Платтнерит. Темно-коричневый, тяжелый, при слабом нагревании разлагается без плавления. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат $mPbO_2 \cdot nH_2O$. Не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотамн, медленно переводится в рас-

твор концентрированными щелочами при кипячении. Сильный окислитель в кислотной и щелочной среде. Получение см. 259[7], 261[4], 267[2, 4], 271[2, 3].

M_r = 239,20; d = 9,375.

1. $5PbO_2 = (Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + 2PbO$ (290—420° С),
$2PbO_2 = 2PbO + O_2$ (600° С).
2. $PbO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Pb^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25}$ = 65,52.
3. $2PbO_2 + 10HCl_{(г)} \xrightarrow{\tau} H_2[PbCl_6] + PbCl_4 + 4H_2O$ (0° С),
PbO_2 + 4HCl (конц., гор.) = $PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $PbO_2 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) = $Pb(SO_4)_2 + 2H_2O$,
$2PbO_2 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $2PbSO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $3PbO_2 = (Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4\downarrow + O_2\uparrow$ (335—375° С, p, в разб. NaOH),
PbO_2 = 2NaOH (конц.) + $2H_2O = Na_2[Pb(OH)_6]$ (кип.).
6. $2PbO_2 + 4KO_2 = 2K_2PbO_3$ (желт.) + $3O_2$ (400—500° С).
7. $PbO_2 + 2S = PbS + SO_2$ (400° С),
PbO_2 (влажн.) + $2H_2S_{(г)} \xrightarrow{\tau} PbS + S + 2H_2O$.
8. PbO_2 (влажн.) + $SO_2 \xrightarrow{\tau} PbSO_4$ (комн.).
9. $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $2PbSO_4\downarrow + 2H_2O$.
10. $PbO_2 + 4HNO_3$ (разб.) + 2KI = $Pb(NO_3)_2 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2KNO_3$,
$PbO_2 + 2HNO_3$ (разб.) + H_2O_2 (конц.) = $Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$.
11. $5PbO_2 + 6HNO_3$ (разб.) + $2Mn(NO_3)_2 = 5Pb(NO_3)_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O$,
$PbO_2 + 8HNO_3$ (разб.) + 2FeO = $Pb(NO_3)_2 + 2Fe(NO_3)_3 + 4H_2O$.
12. $3PbO_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6]$ + 4NaOH (конц.) = $3Na_2[Pb(OH)_4] + 2Na_2CrO_4$ +
+ $2H_2O$.

261. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4$ — ОКСИД СВИНЦА(IV)-ДИСВИНЦА(II)

Двойной оксид, сурик. Оранжево-красный. При сильном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 258[4], 259[5], 260[5], 263[6], 271[5].

M_r = 685,60; d = 9,07; $t_{пл}$ = 830° С (p).

1. $2(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 = 6PbO + O_2$ (выше 550° С).
2. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_{4(т)} + 8H_2O \rightleftarrows 2[Pb(H_2O)_3]^{2+} + Pb^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{18}$ = 50,28.
3. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4$ + 8HCl (конц., гор.) = $3PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + 4HNO_3$ (разб.) = $PbO_2\downarrow + 2Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.
5. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4$ + 6NaOH (конц.) + $4H_2O$ (гор.) = $2Na_2[Pb(OH)_4]$ +
+ $Na_2[Pb(OH)_6]$.
6. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + 8HNO_3$ (разб.) +2KI = $3Pb(NO_3)_2 + I_2\downarrow + 4H_2O + 2KNO_3$.
7. $(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + 6HNO_3$ (разб.) + H_2O_2 (конц.) = $3Pb(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 4H_2O$.

262. $Pb(OH)_2$ — ГИДРОКСИД СВИНЦА(II)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака, кислородом. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами и щелочами. Поглощает CO_2 из воздуха. Слабый восстановитель. Получение см. 258^8, $264^{6,7}$, 266^5.

$$M_r = 241,21.$$

1. $Pb(OH)_2 = PbO + H_2O$ (100—145° С).
2. $Pb(OH)_{2(т)} + 3H_2O \rightleftarrows [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2OH^-$; $рПР^{25} = 15,26$,
   $Pb(OH)_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Pb(OH)_3]^- + H_3O^+$; $рПР^{25} = 19,92$.
3. $Pb(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + 2H_2O$,
   $Pb(OH)_2$ (суспензия) $+ H_2SO_4$ (разб.) $= PbSO_4\downarrow + 2H_2O$,
   $Pb(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Pb(NO_3)_2 + 2H_2O$.
4. $Pb(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)}$,
   $Na_2[Pb(OH)_4]_{(р)} = PbO\downarrow + 2NaOH + H_2O$ (кип.).
5. $2Pb(OH)_2$ (суспензия) $+ CO_2 = Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Pb(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $= PbO_2\downarrow + 2H_2O$ (в разб. NaOH).
7. $2Pb(OH)_2 + Ca(ClO)_2 = 2PbO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$ (в разб. NaOH).

263. $PbCO_3$ — КАРБОНАТ СВИНЦА(II)

Церуссит. Белый, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается кипящей водой, кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием CO_2. Окисляется кислородом. Получение см. 259^{11}, 264^{15}, 265^7.

$$M_r = 267,21; \quad d = 6,55; \quad рПР^{25} = 13,44.$$

1. $PbCO_3 = PbO + CO_2$ (выше 315° С).
2. $2PbCO_3 + H_2O = Pb_2CO_3(OH)_2$ [или $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$] $+ CO_2\uparrow$ (кип.).
3. $PbCO_3 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$.
4. $2PbCO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + Na_2CO_3$,
   $PbCO_3 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2CO_3$.
5. $PbCO_3 + H_2O + CO_2 \underset{80°\,C}{\overset{20°\,C}{\rightleftarrows}} Pb(HCO_3)_{2(р)}$.
6. $6PbCO_3 + O_2 = 2(Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4 + 6CO_2$ (350° С).
7. $2PbCO_3 + 3S = 2PbS + 2CO_2 + SO_2$ (300—500° С).
8. $PbCO_3 + 2HF$ (конц.) $= PbF_2\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow$ (кип.),
   $PbCO_3 + H_2S$ (насыщ.) $= PbS\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (60° С).

264. $Pb(NO_3)_2$ — НИТРАТ СВИНЦА(II)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), разбавленной азотной кислоте. При кипячении раство-

ра разлагается. Кристаллогидратов не образует (в отличие от нитратов большинства металлов). Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается цинком. Вступает в реакции обмеиа. Сильный окислитель при спекании. Получеиие см. 258^2, 259^2.

$M_r = 331,21$; $d = 4,53$; $k_s = 52,2^{(20)}$, $107,4^{(80)}$.

1. $2Pb(NO_3)_2 = 2PbO + 4NO_2 + O_2$ (200—470° С).
2. $Pb(NO_3)_2$ (разб.) $+ 3H_2O = [Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2NO_3^-$,
   $2[Pb(H_2O)_3]^{2+} + 2H_2O \rightleftarrows [Pb_2(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + 2H_3O^+$; $pK_к = 6,15$.
3. $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ H_2O = PbNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (кип.).
4. $Pb(NO_3)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PbCl_2\downarrow + 2HNO_3$.
5. $Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= PbSO_4\downarrow + 2HNO_3$.
6. $Pb(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pb(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$,
   $Pb(NO_3)_2 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaNO_3$.
7. $Pb(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Pb(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$.
8. $Pb(NO_3)_2 + 2KE = PbE_2\downarrow + 2KNO_3$ (E = F, Cl, Br, I),
   $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ 3KI$ (конц.) $= K[PbI_3] + 2KNO_3$.
9. $Pb(NO_3)_2 + KF + KE = Pb(E)F\downarrow + 2KNO_3$ (в оч. разб. HNO_3; E = Cl, Br).
10. $Pb(NO_3)_2 + 2KEO_3 = Pb(EO_3)_2\downarrow + 2KNO_3$ (E = Br, I).
11. $Pb(NO_3)_2 + Na_2E = PbE\downarrow + 2NaNO_3$ (E = S, Se, Te).
12. $Pb(NO_3)_2 + Na_2EO_4 = PbEO_4\downarrow + 2NaNO_3$ (E = S, Se).
13. $Pb(NO_3)_2 + 2NaN_3 = Pb(N_3)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
14. $3Pb(NO_3)_2 + 2Na_3EO_4 = Pb_3(EO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3$ (E = P, As).
15. $2Pb(NO_3)_2$ (разб.) $+ Na_2CO_3$ (разб.) $+ 2H_2O = Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 +$
    $+ 2HNO_3$,
    $Pb(NO_3)_2$ (конц.) $+ Na_2CO_3$ (конц.) $= PbCO_3\downarrow + 2NaNO_3$ (10—12° С).
16. $Pb(NO_3)_2 + K_2MO_4 = PbMO_4\downarrow + 2KNO_3$ (M = Cr, Mo, W),
    $2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = 2PbCrO_4\downarrow + 2KNO_3 + 2HNO_3$.
17. $Pb(NO_3)_2 + Zn = Pb\downarrow + Zn(NO_3)_2$.
18. $2Pb(NO_3)_2 + 4FeO = 2PbO + 2Fe_2O_3 + 4NO_2$ (500—600° С).
19. $Pb(NO_3)_2 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Pb\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2HNO_3$.

265. $PbSO_4$ — СУЛЬФАТ СВИНЦА(II)

Англезит. Белый. При прокаливании разлагается, плавится под избыточным давлением O_2. Очень плохо растворяется в воде, разбавленной серной кислоте. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах и щелочах. Восстанавливается водородом, цинком. Получение см. 258^1, 262^3, 264^5, 269^{2-6}.

$M_r = 303,26$; $d = 6,2 \div 6,4$; $t_{пл} = 1170$° С (p); $pПР^{25} = 7,77$.

1. $2PbSO_4 = 2PbO + 2SO_2 + O_2$ (выше 1087° С).

2. $PbSO_4 + 4HCl$ (конц.) = $H_2[PbCl_4] + H_2SO_4$.
3. $PbSO_4 + H_2SO_4$ (коиц.) = $Pb(HSO_4)_{2(p)}$,
$Pb(HSO_4)_{2(p)} = PbSO_4\downarrow + H_2SO_4$ (разбавлеиие водой).
4. $2PbSO_4 + 2HNO_3$ (конц., гор.) = $Pb(NO_3)_2 + Pb(HSO_4)_2$.
5. $2PbSO_4 + 2NaOH$ (разб.) = $Pb_2SO_4(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (кип.),
$PbSO_4 + 4NaOH$ (конц.) = $Na_2[Pb(OH)_4] + Na_2SO_4$.
6. $PbSO_4 + 2KI$ (разб.) = $PbI_2\downarrow + K_2SO_4$,
$PbSO_4 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + K_2SO_4$, $PbSO_4 + Na_2S = PbS\downarrow + Na_2SO_4$.
7. $PbSO_4 + Na_2CO_3$ (конц.) = $PbCO_3\downarrow + Na_2SO_4$ (10—12° С).
8. $PbSO_4 + 4H_2 = PbS + 4H_2O$ (500—600° С),
$PbSO_4 + 2C$ (кокс) = $PbS + 2CO_2$ (550—650° С).
9. $PbSO_4 + PbS = 2Pb + 2SO_2$ (800—1000° С).
10. $PbSO_4$ (влажн.) + Zn (пластина) = $Pb\downarrow$ (губка) + $ZnSO_4$.

266. $PbCl_2$ — ХЛОРИД СВИНЦА(II)

Котуииит. Белый, плавится и кипит без разложения, термически устойчивый. Плохо растворяется в воде, еще меньше — в разбавлеиных хлороводородной и азотной кислотах. Кристаллогидратов не образует. Разлагается водяным паром, коицеитрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется хлором, восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 258^5, 259^2, 262^3, 263^3.

$$M_r = 278{,}11; \quad d = 5{,}85; \quad t_{пл} = 501° С;$$

$$t_{кип} = 950° С; \quad k_s = 0{,}978^{(20)}, 2{,}62^{(80)}.$$

1. $PbCl_2$ (иасыщ.) + $2H_2O = [Pb(H_2O)_2Cl_2] \rightleftarrows [Pb(H_2O)_2Cl]^+ + Cl^-$,
$[Pb(H_2O)_2Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Pb(H_2O)_3]^{2+} + Cl^-$; $pK_н = 1{,}62$.
2. $PbCl_2 + H_2O$ (пар) = $PbCl(OH) + HCl$ (50° С),
$2PbCl(OH) = PbO + PbCl_2 + H_2O$ (выше 140° С).
3. $PbCl_2 + 2HCl$ (конц.) = $H_2[PbCl_4]_{(p)}$ (комн., примесь $H[PbCl_3]$),
$H_2[PbCl_4]_{(p)} = PbCl_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $PbCl_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $PbSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow$.
5. $PbCl_2 + 2NaOH$ (разб.) = $Pb(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
$PbCl_2 + 4NaOH$ (конц.) = $Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaCl$.
6. $PbCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $PbCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$.
7. $PbCl_2 + H_2 = Pb + 2HCl$ (300—350° С).
8. $PbCl_2 + 2KI$ (разб.) = $PbI_2\downarrow + 2KCl$,
$PbCl_2 + H_2S$ (иасыщ.) = $PbS\downarrow + 2HCl$,
$PbCl_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2KCl$.
9. $2PbCl_2 + Na_2CO_3$ (разб.) + $2NaOH$ (разб.) = $Pb_2CO_3(OH)_2\downarrow + 4NaCl$.
10. $PbCl_2 + 4Na_2SO_3S$ (коиц., хол.) = $Na_6[Pb(SO_3S)_4] + 2NaCl$.

11. $PbCl_2 + Cl_2 + 2HCl$ (конц.) = $H_2[PbCl_6]_{(р)}$,
$H_2[PbCl_6]_{(р)} = PbCl_{4(ж)}\downarrow + 2HCl$ (0° C, в 96%-й H_2SO_4).
12. $PbCl_2 + Cl_2 + 2MCl = M_2[PbCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$; в конц. HCl).

267. $PbCl_4$ — ХЛОРИД СВИНЦА(IV)

Желтая жидкость, на холоду замерзает. Термически неустойчив, чувствителен к свету. При стоянии постепенно разлагается, устойчив под слоем концентрированной серной кислоты на холоду. Реагирует с водой, коицеитрированной хлороводородиой кислотой, щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получеиие см. 266[11].

$M_r = 349{,}01$; $d = 3{,}18^{(0)}$; $t_{пл} = -7°$ C.

1. $PbCl_4 = PbCl_2 + Cl_2$ (30—100° C).
2. $PbCl_4 + 2H_2O = PbO_2\downarrow + 4HCl$.
3. $PbCl_4 + 2HCl$ (коиц.) = $H_2[PbCl_6]_{(р)}$ (комн.),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} + 2MCl = M_2[PbCl_6]\downarrow + 2HCl$ (0° C; $M = K^+, NH_4^+$),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} \xrightarrow{\tau} PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2HCl$ (разбавление водой, кип.),
$H_2[PbCl_6]_{(р)} \xrightarrow{электролиз} Pb\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 2HCl.
4. $PbCl_4 + 4NaOH$ (разб.) = $PbO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$,
$PbCl_4 + 6NaOH$ (конц.) = $Na_2[Pb(OH)_6] + 4NaCl$.
5. $PbCl_{4(ж)} + 2MCl = M_2[PbCl_6]$ ($M = K^+, NH_4^+$).

268. PbI_2 — ИОДИД СВИНЦА(II)

Желтый, при нагреваиии стаиовится вначале красным, затем бурым. Во влажиом состояиии чувствителен к свету и O_2 воздуха. Из раствора, содержащего иодоводород, кристаллизуется $H[PbI_3] \cdot 5H_2O$. Плохо растворяется в воде, разбавленных кислотах. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получеиие см. 258[5], 264[8], 266[8], 270[3].

$M_r = 367{,}14$; $d = 6{,}16$; $t_{пл} = 402°$ C; $k_s = 0{,}076^{(25)}, 0{,}3^{(80)}$.

1. $PbI_2 \xrightarrow{\tau} Pb + I_2$ (на свету).
2. $4PbI_2 + 5H_2SO_4$ (коиц., гор.) = $4PbSO_4\downarrow + 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$,
$3PbI_2 + 8HNO_3$ (30%-я) = $3Pb(NO_3)_2 + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
3. $PbI_2 + 4NaOH$ (конц.) = $Na_2[Pb(OH)_4] + 2NaI$.
4. $2PbI_2$ (влажн.) + $O_2 \xrightarrow{\tau} 2PbO + 2I_2$ (на свету).
5. $PbI_2 + Na_2S = PbS\downarrow + 2NaI$.
6. $PbI_2 + MI$ (конц.) = $M[PbI_3]_{(р)}$ (M = H, Na, K; примесь $M_2[PbI_4]$),
$M[PbI_3]_{(р)} = MI + PbI_2\downarrow$ (разбавление водой).

269. PbS — СУЛЬФИД СВИНЦА(II)

Черный с коричневым или серым оттенком, кристаллический или аморфный. При нагревании частично возгоняется, плавится без разложения. Имеет область гомогенности PbS_{1+x} ($0 < x \le 0{,}005$; галенит). Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с кислотами, кислородом, пероксидом водорода. Восстанавливается водородом. Получение см. 258^7, 263^7.

$M_r = 239{,}27$; $d = 7{,}1$ (аморфн.), 7,58; $t_{пл} = 1077°$ С; $\text{рПР}^{25} = 28{,}06$.

1. $PbS + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PbCl_4] + H_2S\uparrow$.
2. $PbS + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Pb(HSO_4)_2 + H_2S\uparrow$ (комн.),
   $PbS + 4H_2SO_4$ (конц.) $= PbSO_4\downarrow + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
3. $3PbS + 8HNO_3$ (разб.) $= 3PbSO_4\downarrow + 8NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
4. $PbS + 2O_2 \xrightarrow{\tau} PbSO_4$ (300—400° С),
   $2PbS + 3O_2 = 2PbO = 2SO_2$ (1200° С).
5. $3PbS + 4O_3 = 3PbSO_4$ (комн.).
6. $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$ (комн.).
7. $PbS + 2PbO = 3Pb + SO_2$ (800—900° С).
8. $PbS + H_2 = Pb + H_2S$ (400—600° С).

270. $K[PbI_3]$ — ТРИИОДОПЛЮМБАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый (почти белый). Устойчив в разбавленном растворе в присутствии избытка иодид-ионов, в чистой воде быстро разлагается. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Получение см. 264^8, 268^6.

$M_r = 627{,}01$; $d = 4{,}21$; $t_{пл} = 349°$ С (разл.).

1. $K[PbI_3] \xrightarrow{\tau} KI + Pb + I_2$ (выше 349° С).
2. $K[PbI_3] \cdot 2H_2O = K[PbI_3] + 2H_2O$ (30—97° С, вак).
3. $K[PbI_3] + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [PbI_3]^-$ (в разб. KI),
   $K[PbI_3]_{(р)} = KI + PbI_2\downarrow$ (разбавление водой),
   $K[PbI_3]_{(р)} + KI$ (конц.) $\rightleftarrows K_2[PbI_4]_{(р)}$.
4. $8K[PbI_3] + 15H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 8PbSO_4\downarrow + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow + 12H_2O + 4K_2SO_4$.
5. $2K[PbI_3] + 8HNO_3$ (30%-я) $= 2Pb(NO_3)_2 + 3I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O + 2KNO_3$ (кип.)
6. $K[PbI_3] + 4KOH$ (конц.) $= K_2[Pb(OH)_4] + 3KI$.
7. $K[PbI_3] + K_2S = PbS\downarrow + 3KI$.

271. $Na_2[Pb(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОПЛЮМБАТ(IV) НАТРИЯ

Белый, гигроскопичный, при умеренном нагревании разлагается. Устойчив в растворе в присутствии избытка гидроксид-ионов, разлагается при разбавле-

нии и при стоянии. Реагирует с кислотами. Окислитель. Получение см. 259[12], 260[5], 261[5].

$M_r = 355{,}22; \qquad d = 3{,}975.$

1. $Na_2[Pb(OH)_6] = Na_2PbO_3$ (желт.) $+ 3H_2O$ (300° C, вак.),
   $2Na_2[Pb(OH)_6] = 2PbO + O_2 + 4NaOH + 4H_2O$ (≈ 700° C).
2. $Na_2[Pb(OH)_6]_{(p)} = 2NaOH + PbO_2\downarrow + 2H_2O$ (разбавление водой),
   $2Na_2[Pb(OH)_6]_{(p)} \xrightarrow{\tau} 2Na_2[Pb(OH)_4] + O_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $Na_2[Pb(OH)_6] + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + PbO_2\downarrow + 4H_2O$,
   $Na_2[Pb(OH)_6] + 6HCl$ (конц.) $= PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2NaCl + 6H_2O$ (кип.).
4. $3Na_2[Pb(OH)_6] + 2Na_3[Cr(OH)_6] = 3Na_2[Pb(OH)_4] + 2Na_2CrO_4 + 2NaOH +$
   $+ 8H_2O$.
5. $Na_2[Pb(OH)_6] + 2Pb(OH)_2 = (Pb^{II}_2Pb^{IV})O_4\downarrow + 2NaOH + 4H_2O$ (кип.).

ЭЛЕМЕНТЫ VA-ГРУППЫ

АЗОТ

272. N_2 — ДИАЗОТ

Неметалл. Бесцветный газ, конденсируется в бесцветную жидкость (в отличие от жидкого кислорода), кипит при более низкой температуре, чем жидкий кислород. В твердом состоянии белый. Составная часть воздуха, содержание N_2 равно 78,09% (об.) или 75,51% (масс.) [M_r (воздух) = 28,966; ρ (воздух) = = 1,293 г/л (н.у.)]. Плохо растворяется в воде (хуже, чем кислород), хорошо растворяется в жидком диоксиде серы. В обычных условиях химически пассивный; не реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака, галогенами, серой. В незначительной степени реагирует с H_2 и O_2 при действии электрического разряда. В присутствии влаги реагирует с литием при комнатной температуре. При нагревании реагирует с Mg, Ca, Al и другими металлами. В особых условиях образуется одноатомный азот, который обладает высокой химической активностью, при комнатной температуре реагирует с водородом, кислородом, серой, фосфором, мышьяком, ртутью и др. Природный азот состоит из изотопа ^{14}N (с примесью ^{15}N). Получение в промышленности — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении, в лаборатории — см. 279[6], 283[8], 294[1], 304[11], 305[1,3], 762[1].

$M_r = 28{,}014; \quad d_{(т)} = 0{,}8792; \quad d_{(ж)} = 0{,}808^{-196};$

$\rho = 1{,}25056$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -210{,}0°$ C; $t_{кип} = -195{,}802°$ C;

$v_s = 2{,}35^{(0)}, 1{,}54^{(20)}, 0{,}96^{(80)}$.

1. $N_2 \rightleftarrows 2N^0$ (вак., электрич. разряд).
2. $N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3$ (комн., электрич. разряд; почти не идет);
   $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ (500° C, p, кат. Fe, Pt).

3. $N_2 + H_2 \rightleftarrows N_2H_2$ (г) (1000° С).
диимин

4. $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$ (комн., электрич. разряд, почти не идет),
$N_2 + O_2 = 2NO$ (2000° С, кат. Pt/MnO_2).

5. $2N_{2(ж)} + 3O_{2(ж)} = N_2O_3\downarrow$ (электрич. разряд).

6. $N_2 + 3F_2 = 2NF_3$ (электрич. разряд).

7. $N_2 + 2C$ (графит) $\rightleftarrows C_2N_2$ (электрич. разряд).

8. N_2 (влажн.) $+ 6Li = 2Li_3N$ (комн.),
$N_2 + 6Na = 2Na_3N$ (100° С, электрич. разряд).

9. $N_2 + 3Mg = Mg_3N_2$ (на воздухе, 780—800° С).

10. $N_2 + 2Al$ (порошок) $= 2AlN$ (800—1200° С).

11. $N_2 + 3LiH = Li_3N + NH_3$ (500—600° С).

12. $N_2 + CaC_2 = Ca(CN)_2$ (300—350° С),
$N_2 + CaC_2 = CaCN_2 + C$ (графит) [1000—1150° С).

13. $N_2 + 5HCl$ (конц.) $+ 4[Cr(H_2O)_4Cl_2] = N_2H_5Cl + 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$,
$2N_2 + H_2SO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + 4VSO_4 = (N_2H_5)_2SO_4 + 4(VO)SO_4$ (кип.).

14. $N_2 + 8HCl$ (конц.) $+ 6[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = 2NH_4Cl + 6[Ti(H_2O)_2Cl_4] + 24H_2O$.

273. NH_3 — АММИАК

Бесцветный газ, при комнатной температуре под избыточным давлением сжижается; жидкий аммиак — бесцветный, твердый аммиак — белый. Хорошо растворяется в воде, образует гидрат $NH_3 \cdot H_2O$, раствор имеет слабощелочную среду. Разбавлеииые растворы аммиака (3—10%-й NH_3) называют нашатырным спиртом, концентрированные растворы (18,5—25%-й NH_3) — аммиачной водой. Весьма реакционноспособеи, склонен к реакциям присоединения. Сгорает в кислороде, реагирует с кислотами, металлами, галогенами, оксидами и галогенидами. Качествеииая реакция — почериение бумажки, смоченной раствором $Hg_2(NO_3)_2$ (образование ртути). Осушают аммиак оксидом кальция. Жидкий аммиак — оснóвный протонный растворитель; хорошо растворяет серу, галогениды (кроме фторидов) и нитраты щелочных металлов, галогениды аммония, перманганат калия; плохо растворяет неорганические фториды, сульфаты, карбонаты. Получение см. 31^3, 272^2, 275^2, 283^4.

$$M_r = 17{,}03; \quad d_{(ж)} = 0{,}6814^{(-35)}; \quad \rho = 0{,}7708 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -77{,}75° С; \quad t_{кип} = -33{,}4° С; \quad k_s = 87{,}5^{(0)}, 52{,}6^{(20)}, 15{,}4^{(80)}.$$

1. $2NH_3 \rightleftarrows N_2H_4 + H_2$ (комн., УФ-облучение),
$2NH_3 \rightleftarrows N_2 + 3H_3$ (1200—1300° С).

2. $NH_{3(г)} + H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O_{(р)} \rightleftarrows NH_4 + OH^-$.

3. $NH_3 + HCl_{(г)} = NH_4Cl_{(т)}$.

4. $NH_3 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4$, $2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$.

5. $NH_3 + H_2S = NH_4HS$ (0° C, в эфире),
$2NH_{3(ж)} + H_2S = (NH_4)_2S$ (–40° C).
6. $4NH_3 + 3O_2 = 2N_2 + 6H_2O$ (сгорание).
7. Промышлениый способ получения азотной кислоты:
а) $4NH_3 + 5O_2 = 4NO + 6H_2O$ (800° C, кат. Pt/Rh),
б) $2NO + O_2 = 2NO_2$ (комн.).
в) $4NO_2 + O_2 + 2H_2O$ (разб. HNO_3, гор.) $= 4HNO_3$ (конц.).
8. $2NH_3 + 4O_3 \xrightarrow{\tau} NH_4NO_3 + 4O_2 + H_2O$ (комн.).
9. $4NH_3 + 3F_2 = NF_3 + 3NH_4F$ (130—140° C, в атмосфере N_2).
10. $2NH_3 + Cl_2 = NH_2Cl + NH_4Cl$ (комн., в атмосфере N_2),
$8NH_3 + 3Cl_2 = N_2 + 6NH_4Cl$ (сгорание).
11. $3NH_{3(ж)} + S \rightleftarrows [S(NH_3)_3]^0$ (–40° C, примесь S_4N_4).
$16NH_3 + 4S + 6Cl_2 = S_4N_4 + 12NH_4Cl$ (30—50° C, в жидк. CCl_4).
12. $4NH_3 + 3OF_2 = 3H_2O + 6HF + 2N_2$ (200° C).
13. $NH_{3(г)} + H_2O + CO_{2(г)} = NH_4HCO_3$ (комн., p).
14. $2NH_3 + CO_2 = NH_4(NH_2COO)$ (комн.).
$2NH_3 + CO_2 = C(NH_2)_2O + H_2O$ (180—500° C, p).
15. $2NH_3 + C$ (кокс) $+ Na_2CO_3 = 2NaCN + 3H_2O$ (800—900° C).
16. $NH_3 + CO = HCN + H_2O$ (500—800° C, кат. Al_2O_3/ThO_2).
17. $2NH_3 + (CN)Cl = NH_4Cl\downarrow + H_2CN_2$ (в эфире).
18. $2NH_3 + 2Li = 2LiNH_2 + H_2$ (220° C),
$NH_3 + 2Li = Li_2NH + H_2$ (400° C).
19. $2NH_3 + 2Na = 2NaNH_2 + H_2$ (350° C).
20. $2NH_3 + 3Mg = Mg_3N_2 + 3H_2$ (600—850° C).
21. $2NH_3 + 2Al = 2AlN + 3H_2$ (выше 600° C).
22. $2NH_3 + 6MnO_2 = 3Mn_2O_3 + N_2 + 3H_2O$ (500—600° C),
$2NH_3 + 3CuO = 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (500—550° C).
23. $4NH_{3(ж)} + Na = [Na(NH_3)_4]^0$ (син.) [–40° C],
$[Na(NH_3)_4]^0 + nNH_{3(ж)} \rightleftarrows [Na(NH_3)_4]^+ + e^- \cdot nNH_3$.
24. $2NH_{3(ж)} + 2Na = 2NaNH_2\downarrow + H_2\uparrow$ (–40° C, кат. Fe).
25. $4NH_{3(ж)} + 2NH_4Cl + Mg = [Mg(NH_3)_6]Cl_2 + H_2\uparrow$ (–40° C).
26. $2NH_{3(ж)} + Ca = Ca(NH_2)_2\downarrow + H_2\uparrow$ (–40° C, кат. Fe),
$6NH_{3(г)} + Ca = [Ca(NH_3)_6(e^-)_{2(т)}$ (желт.) [комн.].
27. $8NH_{3(ж)} + CaI_2 = [Ca(NH_3)_8]I_2\downarrow$ (–40° C),
$12NH_{3(ж)} + AuCl = AuCl \cdot 12NH_3\downarrow$ (–40° C).
28. $6NH_{3(г)} + CuCl_2 = [Cu(NH_3)_6]Cl_2$ (0° C, в этилацетате).
29. $4NH_{3(г)} + H_2O + 2Hg_2(NO_3)_2 = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow + 2Hg\downarrow + 3NH_4NO_3$.
30. $6NH_{3(ж)} + KE \rightleftarrows [K(NH_3)_6]^+ + E^-$ (E = Cl, Br, I).
31. $NH_{3(ж)} + HClO_4 \rightleftarrows NH_4^+ + ClO_4^-$, $NH_{3(ж)} + HCN \rightleftarrows NH_4^+ + CN^-$.
32. $2NH_{3(ж)} \rightleftarrows NH_4^+ + NH_2^-$; $pK_s^{-33} = 21{,}0$.

274. ND_3 — ТРИДЕЙТЕРИОАММИАК

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен NH_3. Получеиие см. 6[14].

$$M_r = 20{,}05; \quad t_{пл} = -74{,}36° C; \quad t_{кип} = -31{,}04° C.$$

275. $NH_3 \cdot H_2O$ — ГИДРАТ АММИАКА

Ранее неверно назывался гидроксидом аммония NH_4OH (такое ионное соедииение не существует). Белый, кристаллическая решетка — молекулярная. Известны также твердые гидраты $2NH_3 \cdot H_2O$ ($M_r = 52{,}08$; $t_{пл} = -78{,}2°$ C) и $NH_3 \cdot 2H_2O$ ($M_r = 53{,}06$; $t_{пл} = -97°$ C). Присутствует в бесцветном растворе аммиака, представляет собой межмолекулярное соединеиие с водородными связями N···H—O. Разбавленные растворы (3—10%-й NH_3, $d = 0{,}982 \div 0{,}958$) называют нашатырным спиртом (используются в медицине), концентрироваиные растворы (18,5—25%-й NH_3, $d = 0{,}93 \div 0{,}91$) — аммиачиой водой (выпускаются промышленностью). Термически неустойчивый, при кипячении раствора выделяется аммиак. Реакциоиноспособный, проявляет восстановительные свойства. Слабое осиоваиие в растворе, нейтрализуется кислотами. Вступает в реакции обмеиа и комплексообразовання. Качественная реакцня в растворе — образование бурого (коричневого) осадка с $K_2[HgI_4]$ (следы $NH_3 \cdot H_2O$ дают желтое окрашивание раствора). Получение см. 273[2], 289[10].

$$M_r = 35{,}05; \quad t_{пл} = -77° C.$$

1. $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$; $pK_o = 4{,}76$.
2. $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_3\uparrow + H_2O$ (кип. или добавление NaOH).
3. $NH_3 \cdot H_2O + HE$ (разб.) $= NH_4E + H_2O$ (E = F, Cl, Br, I),
   $NH_3 \cdot H_2O + 2HF$ (конц.) $= NH_4(HF_2) + H_2O$.
4. $NH_3 \cdot H_2O + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= NH_4HSO_4 + H_2O$,
   $2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2SO_4$ (разб., гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + H_2O$.
5. $NH_3 \cdot H_2O + HNO_3$ (разб.) $= NH_4NO_3 + H_2O$.
6. $NH_3 \cdot H_2O$(разб.) $+ H_3PO_4$ (коиц.) $= NH_4(H_2PO_4) + H_2O$,
   $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $+ H_3PO_4$ (разб.) $= (NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$.
7. $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $+ EO_2 = NH_4HEO_3$ (E = C, S),
   $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ EO_2 = (NH_4)_2EO_3 + H_2O$ (комн.).
8. $NH_3 \cdot H_2O$(конц.) $+ H_2S$ (насыщ.) $= NH_4HS + H_2O$.
9. $NH_3 \cdot H_2O + CH_3COOH$ (конц.) $= NH_4(CH_3COO) + H_2O$.
10. $4(NH_3 \cdot H_2O) + 4S = (NH_4)_2SO_3S + 2NH_4HS + H_2O$.
11. $NH_3 \cdot H_2O$ (гор.) $+ CO = NH_4(HCOO)$.
12. $2(NH_3 \cdot H_2O) + CS_2 = NH_4NCS + H_2S\uparrow + 2H_2O$ (110° C, *p*).
13. $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., хол.] $+ AlCl_3 = Al(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$,
    $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $+ AlCl_3 = AlO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$.
14. $6(NH_3 \cdot H_2O) + (n-3)H_2O + Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

15. $NH_3 \cdot H_2O + NaClO$ (разб.) $= NH_2Cl\uparrow + NaOH + H_2O$ (до 25° С, вак.),
$2(NH_3 \cdot H_2O) + NaClO$ (конц.) $= N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl + 3H_2O$ (кип.).
16. $8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 3Br_2 = N_2\uparrow + 8H_2O + 6NH_4Br$ (40—50° С).
17. $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH + 4H_2O$,
$2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ K_2Cr_2O_{7(т)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH +$
$+ H_2O$ (кип.).
18. $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ AgCl_{(т)} = [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$,
$4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ CuSO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$.
19. $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Ba[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + BaCl_2 + 4H_2O$,
$2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Ba[PtCl_6] =$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4] + BaCl_2 + 2H_2O$.
20. $4(NH_3 \cdot H_2O) + 2K_2[HgI_4] = (Hg_2N)I \cdot H_2O\downarrow + 4KI + 3NH_4I + 3H_2O$.

276. $(NH_4)_2CO_3$ — КАРБОНАТ АММОНИЯ

Белый, при хранении разлагается уже при комнатиой температуре, в растворе более устойчив к иагреванию. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), образует сильнощелочной раствор. Кристаллогидратов не имеет. Разлагается горячей водой, кислотами, концентрированными щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 275[7], 277[6].

$M_r = 96{,}09$; $k_s = 100^{(15)}$.

1. $(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\tau} NH_4(NH_2COO) + H_2O$ (комн.),
$(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\tau} NH_4HCO_3 + NH_3$ (30° С),
$(NH_4)_2CO_3 = CO_2 + H_2O + 2NH_3$ (58° С).
2. $(NH_4)_2CO_3$ (разб.) $= 2NH_4^+ + CO_3^{2-}$,
$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$; $pK_b = 3{,}67$.
3. $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) $= 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (выше 70° С).
4. $(NH_4)_2CO_3 + 2HCl$ (разб.) $= 2NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) $+ H_2O + CO_2 = 2NH_4HCO_3$ (комн.).
6. $(NH_4)_2CO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
7. $(NH_4)_2CO_3 + CaCl_2 = CaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl$.
8. $3(NH_4)_2CO_3 + Bi_2O_3 \xrightarrow{\tau} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow +$
$+ H_2O$ (кип.).
9. $(NH_4)_2CO_3$ (конц.) $+ BeCO_3 = (NH_4)_2[Be(CO_3)_2]$.

277. NH_4HCO_3 — ГИДРОКАРБОНАТ АММОНИЯ

Белый, термически иеустойчивый (особенно во влажном состоянии), разлагается полностью при слабом нагревании. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 273[13], 276[1,5].

$M_r = 79,06$; $d = 1,58$; $t_{пл} = 106°$ C (*p*); $k_s = 21,7^{(20)}$.

1. $NH_4HCO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$ (36—70° C).
2. NH_4HCO_3 (разб.) = $NH_4^+ + HCO_3^-$,

   $HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$; $pK_o = 7,63$.
3. NH_4HCO_3 (насыщ.) = $NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (50—60° C).
4. NH_4HCO_3 + HCl (разб.) = $NH_4Cl + CO_2\uparrow + H_2O$.
5. NH_4HCO_3 + 2NaOH (конц.) = $Na_2CO_3 + NH_3 \cdot H_2O + H_2O$.
6. NH_4HCO_3 (конц.) + $NH_{3(г)} = (NH_4)_2CO_3$ (20° C, *p*).
7. NH_4HCO_3 (насыщ.) + NaCl (насыщ.) = $NaHCO_3\downarrow + NH_4Cl$,

   $NH_4HCO_3 + BaCl_2 = BaCO_3\downarrow + NH_4Cl + HCl\uparrow$ (кип.).

278. NH_4NO_3 — НИТРАТ АММОНИЯ

Аммонийная селитра. Белый, гигроскопичный, термически неустойчивый (примесь NH_4Cl понижает температуру разложения, примеси NH_4F и NH_4Br — повышают). Хорошо растворяется в воде с высоким *эндо*-эффектом (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 275[5], 305[6].

$M_r = 80,03$; $d = 1,72$; $t_{пл} = 169,6°$ C; $k_s = 192,0^{(20)}, 580,0^{(80)}$.

1. $NH_4NO_3 = N_2O + 2H_2O$ (190—245° C),

   $2NH_4NO_3 = N_2 + 2NO + 4H_2O$ (250—300° C),

   $2NH_4NO_3 = 2N_2 + O_2 + 4H_2O$ (выше 300° C).
2. NH_4NO_3 (разб.) = $NH_4^+ + NO_3^-$,

   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9,24$.
3. NH_4NO_3 + NaOH (конц.) = $NaNO_3 + NH_3 \cdot H_2O$.
4. $NH_4NO_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) = $NH_4NO_2 + H_2O$ (комн.),

   $NH_4NO_3 + 8H^0$ (Al, конц. NaOH) = $2NH_3\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
5. $6NH_4NO_3 + 3MnO_2 \xrightarrow{\tau} 3Mn(NO_3)_2 + N_2 + 4NH_3 + 6H_2O$ (до 175° C).

279. $(NH_4)_2SO_4$ — СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Масканьит. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Вступает в реакции обмена. Окисляется перманганатом калия. Получение см. 273[4], 275[4], 280[3].

$M_r = 132,14$; $d = 1,769$; $k_s = 75,4^{(20)}, 94,1^{(80)}$.

1. $(NH_4)_2SO_4 = NH_4HSO_4 + NH_3$ (235—357° C).
2. $(NH_4)_2SO_4$ (разб.) $= 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $(NH_4)_2SO_{4(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $2NH_4HSO_4$.
4. $(NH_4)_2SO_4$ + 2NaOH (конц.) = $Na_2SO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $(NH_4)_2SO_4 + BaCl_2 = BaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl$.

6. $(NH_4)_2SO_4 + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 4H_2O$ (кип., в разб. KOH),
$(NH_4)_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = N_2 + Cr_2O_3 + K_2SO_4 + 4H_2O$ (250—350° C).

7. $(NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) + $H_2SO_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) +
+ $(NH_4)_2S_2O_6(O_2)$[анод] (0—10° C).

280. NH_4HSO_4 — ГИДРОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Белый, плавится и кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Термически устойчивее, чем $(NH_4)_2SO_4$. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет полного протолиза иона HSO_4^- и обратимого гидролиза по катиону. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется гидратом аммиака. Получение см. 273[4], 275[4], 279[3], 421[4].

$$M_r = 115{,}11; \quad d = 1{,}78; \quad t_{пл} = 251° C;$$

$$t_{кип} = 490° C; \quad k_s = 100^{(18-25)}.$$

1. $NH_4HSO_4 = NH_3 + SO_3 + H_2O$ (выше 500° C, примеси SO_2, O_2).
$2NH_4HSO_4 = (NH_4)_2S_2O_7 + H_2O$ (370—420° C, вак.).
2. NH_4HSO_4 (разб.) = $NH_4^+ + HSO_4^-$, $HSO_4^- + H_2O = SO_4^{2-} + H_3O^+$,
$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $NH_4HSO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) = $(NH_4)_2SO_4 + H_2O$.
4. $2NH_4HSO_4$(насыщ.) $\xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $(NH_4)_2S_2O_6(O_2)$[анод] (0—10° C).

281. NH_4F — ФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Получение см. 275[3].

$$M_r = 37{,}04; \quad d = 1{,}009; \quad k_s = 82{,}6^{(20)},\ 117{,}6^{(80)}.$$

1. $2NH_4F = NH_3 + NH_4(HF_2)$ [выше 168° C].
2. NH_4F (разб.) = $NH_4^+ + F^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $NH_4F + H_2SO_4$ (конц.) = $NH_4HSO_4 + HF\uparrow$.
4. $NH_4F + NaOH$ (конц.) = $NH_3\uparrow + NaF + H_2O$ (кип.),
$2NH_4F + Ca(OH)_2$ (насыщ.) = $2(NH_3 \cdot H_2O) + CaF_2\downarrow$.
5. $NH_4F + HF$ (конц.) = $NH_4(HF_2)$.

282. $NH_4(HF_2)$ — ГИДРОДИФТОРИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет протолиза HF. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрирован-

ными кислотами, нейтрализуется щелочами. Не реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 275[3], 281[1,5].

$M_r = 57{,}04$; $d = 1{,}50$; $t_{пл} = 126{,}2°$ C; $k_s = 60{,}15^{(20)}, 292{,}7^{(80)}$.

1. $NH_4(HF_2) = NH_3 + 2HF$ (выше 238° C).
2. $NH_4(HF_2)$ (разб.) $= NH_4^+ + HF_2^-$,
   $HF_2^- \rightleftarrows HF + F^-$; $pK_c = 0{,}6$,
   $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$.
3. $NH_4(HF_2) + H_2SO_4$ (конц.) $= NH_4HSO_4 + 2HF\uparrow$.
4. $NH_4(HF_2) + 2NaOH$ (конц.) $= NH_3\uparrow + 2NaF + 2H_2O$ (кип.),
   $NH_4(HF_2) + Ca(OH)_2$ (насыщ.) $= NH_3 \cdot H_2O + H_2O + CaF_2\downarrow$.

283. NH_4Cl — ХЛОРИД АММОНИЯ

Нашатырь. Белый, летучий, термически малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированной серной кислотой и щелочами, реагирует с хлором, типичными металлами, оксидами и нитритами металлов. Получение см. 273[3], 275[3], 290[11].

$M_r = 53{,}49$; $d = 1{,}527$; $t_{пл} = 400°$ C (p); $k_s = 37{,}2^{(20)}, 65{,}6^{(80)}$.

1. $NH_4Cl = NH_3 + HCl$ (выше 337,8° C).
2. NH_4Cl (разб.) $= NH_4^+ + Cl^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $2NH_4Cl_{(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $NH_4Cl + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$,
   $2NH_4Cl_{(т)} + Ca(OH)_{2(т)} = 2NH_3 + CaCl_2 + 2H_2O$ (200° C).
5. NH_4Cl (насыщ.) $+ 3Cl_2 = Cl_3N\uparrow + 4HCl$ (60—70° C).
6. $2NH_4Cl$ (конц., гор.) $+ Mg = MgCl_2 + H_2\uparrow + 2NH_3\uparrow$.
7. $2NH_4Cl + 4CuO = N_2 + 4H_2O + CuCl_2 + 3Cu$ (300° C),
   $2NH_4Cl + FeO = FeCl_2 + 2NH_3 + H_2O$ (500—700° C).
8. NH_4Cl (насыщ.) $+ KNO_2$ (насыщ.) $= N_2\uparrow + KCl + 2H_2O$ (кип.).
9. $NH_4Cl + Na(Hg)_{(ж)} = NaCl + NH_4^0(Hg)\downarrow$ (возможно, $NH_4^+e^-$),
   $2NH_4^0(Hg)_{(т)} \xrightarrow{\tau} 2NH_3 + H_2 + Hg_{(ж)}$ (комн., $\tau \approx 5$ мин).

284. NH_4Br — БРОМИД АММОНИЯ

Белый, при нагревании сублимируется и разлагается. Устойчив на свету и на воздухе (при полном отсутствии примесей). Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, магнием, нитритами щелочных металлов. Слабый восстановитель. Получение см. 275[3,16].

$M_r = 97{,}94$; $d = 2{,}429$; $k_s = 74{,}2^{(20)}; 119{,}3^{(80)}$.

1. $NH_4Br = NH_3 + HBr$ (выше 394° С).
2. NH_4Br (разб.) $= NH_4^+ + Br^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $2NH_4Br_{(т)} + H_2SO_4$ (30%-я, гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2HBr\uparrow$,
$2NH_4Br_{(т)} + 3H_2SO_4$ (> 50%-я, гор.) $= 2NH_4HSO_4 + Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $NH_4Br + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaBr + NH_3\uparrow + H_2O$,
$NH_4Br_{(т)} + Ca(OH)_{2(т)} = 2NH_3 + CaBr_2 + 2H_2O$ (200° С).
5. $2NH_4Br$ (конц., гор.) $+ Mg = MgBr_2 + H_2\uparrow + 2NH_3\uparrow$.
6. NH_4Br (насыщ.) $+ KNO_2$ (насыщ.) $= N_2\uparrow + KBr + 2H_2O$ (кип.).

285. NH_4I — ИОДИД АММОНИЯ

Белый, гигроскопичный, летучий, термически малоустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образует. При хранении твердый NH_4I и его водный раствор желтеют вследствие разложения. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями и щелочами, реагирует с иодом, типичными окислителями. Получение см. 275[3], 276[10].

$$M_r = 144{,}94; \quad d = 2{,}514; \quad k_s = 172{,}3^{(20)},\ 228{,}8^{(80)}.$$

1. $NH_4I = NH_3 + HI$ (выше 404,7° С).
2. NH_4I (разб.) $= NH_4^+ + I^-$ (pH < 7, см. 278[2]).
3. $8NH_4I_{(т)} + 9H_2SO_4$ (конц.) $= 4I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O + 8NH_4HSO_4$ (30—50° С),
$2NH_4I_{(т)} + 4HNO_3$(конц.) $= I_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O + 2NH_4NO_3$ (кип.).
4. $NH_4I + NaOH$ (насыщ., гор.) $= NaI + NH_3\uparrow + H_2O$.
5. $5NH_4I + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4(NH_3 \cdot H_2O) + I_2\downarrow + NH_4[I(I)_2]$
(комн., на свету).
6. $NH_4I_{(р)} + I_{2(т)} = NH_4[I(I)_2]_{(р)}$.
7. $10NH_4I + 8H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5(NH_4)_2SO_4 +$
$+ K_2SO_4$.

286. NH_4HS — ГИДРОСУЛЬФИД АММОНИЯ

Белый, плавится только под избыточным давлением. Весьма летучий, термически неустойчивый. На воздухе окисляется. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), раствор желтеет на воздухе. Разлагается кислотами, присоединяет серу. Щелочами не нейтрализуется [средняя соль $(NH_4)_2S$ не существует в растворе]. Получение см. 273[5], 275[8,10].

$$M_r = 51{,}11; \quad d = 1{,}17; \quad t_{пл} = 120°\ C\ (p).$$

1. $NH_4HS = NH_3 + H_2S$ (выше 20° С).
2. NH_4HS (разб.) $= NH_4^+ + HS^-$,
$HS^- + H_2O \rightleftarrows H_2S + OH^-$; $pK_o = 7{,}02$.
3. $NH_4HS + HCl$ (разб.) $= NH_4Cl + H_2S\uparrow$.
4. $NH_4HS + 3HNO_3$ (конц.) $= S\downarrow + 2NO_2\uparrow + NH_4NO_3 + 2H_2O$.

5. $NH_4HS_{(р)} \xrightarrow[-(NH_3 \cdot H_2O)]{O_2\ (воздух),\ \tau}$ S (коллоид), $(NH_4)_2(S_n)$, $(NH_4)_2SO_3S$.
6. NH_4HS (насыщ.) + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) + $(n-1)S = (NH_4)_2(S_n)$ + + H_2O (до 10° С).
7. $2NH_4HS$ (гор.) + $4NH_4HSO_3$ (гор.) = $3(NH_4)_2SO_3S + 3H_2O$.
8. $2NH_4HS$ (насыщ. H_2S) + $2CuSO_4 = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2CuS\downarrow$,
   $NH_4HS + 7(NH_3 \cdot H_2O) + 2CuSO_4 = CuS\downarrow + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 +$
   $+ 2(NH_4)_2SO_4 + 5H_2O$.
9. $3NH_4HS + 3(NH_3 \cdot H_2O) + As_2S_3 = 2(NH_4)_3[AsS_3] + 3H_2O$,
   $3NH_4HS + 3(NH_3 \cdot H_2O) + As_2S_5 = 2(NH_4)_3[AsS_4] + 3H_2O$.

287. $(NH_4)_2(S_n)$ — ПОЛИСУЛЬФИДЫ(2–) АММОНИЯ

Смесь $(NH_4)_2(S_n)$ [n = 4, 5, 9 и др.] окрашена в оранжево-желтый цвет, $t_{пл} \approx 95°$ С (p), при умеренном нагревании разлагается. В растворе смесь $(NH_4)_2(S_n)$ имеет окраску от желтой до красной. На воздухе раствор мутнеет. Хорошо растворяется в разбавленном растворе аммиака, плохо — в концентрированном растворе (при комнатной температуре сохраняется под ним длительное время без разложения). Разлагается кислотами. Обладает окислительным действием. Получение см. 286[5,6].

1. $(NH_4)_2(S_n) = 2NH_3 + H_2S + (n-1)S$ (выше 120° С).
2. $(NH_4)_2(S_n)$ [разб.] = $2NH_4^+ + S_n^{2-}$,
   $S_n^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_n^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}70$ (n = 4), $pK_o = 8{,}30$ (n = 5).
3. $(NH_4)_2(S_n)$ + 2HCl (разб.) = $2NH_4Cl + H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$.
4. $2(NH_4)_2(S_n)$ + $2H_2O$ (хол.) + O_2 = nS (коллоид) + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [на свету],
   $2(NH_4)_2(S_n)$ [насыщ., гор.] + $3O_2 = 2(NH_4)_2SO_3S + (2n-4)S\downarrow$.
5. $(NH_4)_2(S_n) + H_2O + SO_2 = (NH_4)_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S\downarrow$ (комн.).
6. $(NH_4)_2(S_n) + SnS_2 = (NH_4)_2[SnS_3] + (n-1)S\downarrow$,
   $3(NH_4)_2(S_n) + As_2S_3 = 2(NH_4)_3[AsS_4] + (3n-5)S\downarrow$.

288. N_2H_4 — ГИДРАЗИН

Диамин, диамид. Бесцветная жидкость; маслянистая, гигроскопичная. Имеет строение $H_2N—NH_2$. Разлагается при умеренном нагревании. Неограниченно смешивается с жидким аммиаком, водой. В растворе образует гидрат $N_2H_4 \cdot H_2O$. Реагирует с кислотами, O_2 воздуха, щелочными металлами. Сильный восстановитель. Хорошо растворяет неорганические соли, например LiCl, $CaCl_2$, $NaNO_3$, $NaClO_4$, $Mg(ClO_4)_2$. Получение см. 273[1], 289[1], 290[1,5].

$$M_r = 32{,}05; \quad d_{(т)} = 1{,}146; \quad d_{(ж)} = 1{,}012^{(15)};$$
$$t_{пл} = 1{,}4°\ С; \quad t_{кип} = 113{,}5°\ С.$$

1. $3N_2H_4 = 4NH_3 + N_2$ (выше 350° С),
   $N_2H_4 = N_2 + 2H_2$ (200—300° С, кат. Pt, Rh, Pd).
2. $N_2H_4 + H_2O = N_2H_4 \cdot H_2O \rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$.

3. $2N_2H_4 + H_2SO_4$ (разб.) = $(N_2H_5)_2SO_4$, $N_2H_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $(N_2H_6)SO_4$.
4. $N_2H_4 + HNO_3$ (разб.) = $N_2H_5NO_3$,
$N_2H_4 + 2HNO_3$ (конц.) = $N_2H_6(NO_3)_2$ (примеси N_2, HN_3).
5. $N_2H_4 + HNO_2$ (конц.) = $HN_3 + 2H_2O$.
6. $N_2H_4 + O_2$ (воздух) = $N_2 + 2H_2O$ (сгорание.).
7. $3N_2H_4 + 6OF_2 = N_2 + 4NF_3 + 6H_2O$ (250° C).
8. $N_2H_4 + 2(NaClO \cdot 5H_2O) = 2NH_2Cl\uparrow + 4(NaOH \cdot H_2O) + 4H_2O$
(до 25° C, вак.).
9. $N_2H_4 + 2H_2O_{2(ж)} = N_2\uparrow + 4H_2O$.
10. $2N_2H_4 + 2Na = H_2\uparrow + 2Na(N_2H_3)$ [гидразид натрия].
11. $2N_2H_{4(ж)} \rightleftarrows N_2H_5^+ + N_2H_3^-$; $pK_s^{(20)} = 24{,}70$.

289. $N_2H_4 \cdot H_2O$ — ГИДРАТ ГИДРАЗИНА

Бесцветная жидкость, гигроскопичная, чувствительная к O_2 воздуха. Неограниченно смешивается с водой (образуется слабощелочной раствор). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Сильный восстановитель, в щелочной среде реагирует медленно (реакции ускоряются ионами переходных металлов). Слабый окислитель. Получение см. 275[15], 288[2].

$M_r = 50{,}06$; $d = 1{,}032^{(20)}$; $t_{пл} = -51{,}7°$ C; $t_{кип} = 120{,}1°$ C.

1. $N_2H_4 \cdot H_2O = N_2H_4 + H_2O$ (100—140° C, в присутствии NaOH, BaO).
2. $N_2H_4 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows N_2H_5^+ + OH^-$; $pK_o = 5{,}77$;
$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftarrows N_2H_6^{2+} + OH^-$; $pK_o = 15{,}20$.
3. $N_2H_4 \cdot H_2O$ (конц.) + 2HCl (конц.) = $N_2H_6Cl_2\downarrow + H_2O$ (комн.),
$N_2H_4 \cdot H_2O$ + HCl (разб.) = $N_2H_5Cl + H_2O$.
4. $2(N_2H_4 \cdot H_2O) + H_2SO_4$ (разб.) = $(N_2H_5)_2SO_4 + 2H_2O$,
$N_2H_4 \cdot H_2O + H_2SO_4$ (конц.) = $(N_2H_6)SO_4\downarrow + H_2O$ (0° C).
5. $N_2H_4 \cdot H_2O$ + HX (разб.) = $N_2H_5X + H_2O$ ($X = N_3^-$, ClO_4^-).
6. $N_2H_4 \cdot H_2O + 2O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 2H_2O_2 + H_2O$.
7. $5(N_2H_4 \cdot H_2O) + 4KEO_3 = 5N_2\uparrow + 2E_2 + 4KOH + 13H_2O$ (E = Br, I),
$5(N_2H_4 \cdot H_2O) + 2E_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 5H_2O + 4N_2H_5E$ (E = Cl, Br, I).
8. $N_2H_4 \cdot H_2O + 2H_2O_2$ (разб., гор.) = $N_2\uparrow + 5H_2O$ (кат. Na_2MoO_4),
$N_2H_4 \cdot H_2O$ + 4KOH (разб.) + $2K_2S_2O_6(O_2) \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 5H_2O$.
9. $N_2H_4 \cdot H_2O + 4Cu(OH)_2 = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.),
$3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 4KMnO_4 \xrightarrow{\tau} 3N_2\uparrow + 4MnO_2\downarrow + 4KOH + 7H_2O$.
10. $N_2H_4 \cdot H_2O + H_2O + 2H^0$ (Zn, конц. NaOH) = $2(NH_3 \cdot H_2O)$,
$N_2H_4 \cdot H_2O + NaOH + 3H_2O + Na[Sn(OH)_3] = 2(NH_3 \cdot H_2O) +$
$+ Na_2[Sn(OH)_6]$.

290. N_2H_5Cl — ХЛОРИД ГИДРАЗИНИЯ (1+)

Белый, низкоплавкий, термически неустойчивый. Чувствителен к O_2 воздуха. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Получение см. 289[3].

$$M_r = 68{,}51; \quad t_{пл} = 89°\ C; \quad k_s = 179^{(25)}.$$

1. $N_2H_5Cl = N_2H_4 + HCl$ (≈ 350° C).
2. N_2H_5Cl (разб). $= N_2H_5^+ + Cl^-$,
   $N_2H_5^+ + 2H_2O \rightleftarrows N_2H_4 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}23$.
3. $N_2H_5Cl_{(т)} + HCl$ (конц.) $= N_2H_6Cl_2\downarrow$ (комн.),
   $N_2H_6Cl_2 = N_2H_5Cl + HCl$ (выше 198° C).
4. $N_2H_5Cl + NaOH$ (конц.) $= N_2H_4 \cdot H_2O + NaCl$.
5. $N_2H_5Cl + NH_3 = N_2H_4 + NH_4Cl$ (150—190° C).
6. $N_2H_5Cl + 2O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} N_2 + 2H_2O_2 + HCl$.
7. $5N_2H_5Cl + 4KEO_3 = 5N_2\uparrow + 4KCl + 12H_2O + HCl$ (E = Br, I),
   $N_2H_5Cl + 2E_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 4HE + HCl$ (E = Cl, Br, I).
8. $N_2H_5Cl + 3H_2O_2$ (конц.) $= N_2O\uparrow + 5H_2O + HCl$ (кат. Na_2MoO_4).
9. $N_2H_5Cl + 4FeCl_3 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 4FeCl_2 + 5HCl$,
   $N_2H_5Cl + 4AgNO_3 = 4Ag\downarrow + N_2\uparrow + 4HNO_3 + HCl$.
10. $5N_2H_5Cl + 7HCl$ (разб.) $+ 4KMnO_4 = 5N_2\uparrow + 4MnCl_2 + 16H_2O + 5KCl$.
11. $N_2H_5Cl + HCl$ (разб.) $+ 2H^0(Zn) = 2NH_4Cl$,
    $N_2H_5Cl + 4HCl$ (конц.) $+ H[SnCl_3] = 2NH_4Cl + H_2[SnCl_6]$.

291. NH_2OH — ГИДРОКСИЛАМИН

Белый, весьма гигроскопичный, летучий, перегоняется в вакууме. Термически неустойчив. Чувствителен к O_2 воздуха. При комплексообразовании иногда изомеризуется ($M—NH_2OH \longrightarrow M—ONH_3$). Хорошо растворяется в воде, образует гидрат $NH_2OH \cdot H_2O$ (раствор слабощелочной). Частично разлагается в растворе (катализаторы — ионы переходных металлов, ингибитор SnO_2). Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Жидкий NH_2OH хорошо растворяет KI, KCN, NaCl, $NaNO_3$, NaOH. Получение см. 292[10].

$$M_r = 33{,}03; \quad d = 1{,}204; \quad t_{пл} = 32°\ C; \quad t_{кип} = 58°\ C\ (вак.).$$

1. $3NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3H_2O$ (выше 100° C).
2. $NH_2OH + H_2O = NH_2OH \cdot H_2O \rightleftarrows NH_3OH^+ + OH^-$; $pK_о = 7{,}97$.
3. $7NH_2OH$ (конц.) $= 3(NH_3 \cdot H_2O) + N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 3H_2O$ (кат. Pt).
4. $NH_2OH + HCl$ (конц.) $= (NH_3OH)Cl$,
   $NH_2OH + HClO_4$ (разб.) $= (NH_3OH)ClO_4$.

5. $NH_2OH + H_2SO_4$ (конц., хол.) = $(NH_3OH)HSO_4$,
$2NH_2OH + H_2SO_4$ (разб.) = $(NH_3OH)_2SO_4$.
6. NH_2OH (разб.) + HNO_3 (разб.) = $(NH_3OH)NO_3$,
$4NH_2OH + 2HNO_3$ (20%-я) = $3N_2O\uparrow + 7H_2O$.
7. $NH_2OH + HNO_2 = H_2N_2O_2 + H_2O$,
NH_2OH (конц.) + $NaNO_2 + NaOH = Na_2N_2O_2 + 2H_2O$.
8. $NH_2OH + H_2S$ (разб.) = $NH_3 \cdot H_2O + S\downarrow$.
9. $NH_2OH + NaOH$ (разб.) + $O_2 \xrightarrow{\tau} NaNO_2 + 2H_2O_2$ (комн.).
10. $2NH_2OH + 2NO = N_2O\uparrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.
11. $2NH_2OH + 2KOH$ (разб.) + $I_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 2KI + 4H_2O$.
12. $NH_2OH + 2H_2O + NaOH$ (разб.) + $Na[Sn(OH)_3] = NH_3 \cdot H_2O +$
$+ Na_2[Sn(OH)_6]$.
13. $2NH_2OH + 2Cu(OH)_2 = Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.).
14. $NH_2OH + 2H^0$(Zn, конц. NaOH) = $NH_3 \cdot H_2O$.
15. $2NH_2OH$ (разб.) + $2FeO(OH) = 2Fe(OH)_2\downarrow + N_2\uparrow + 2H_2O$.
16. $4NH_2OH + PtCl_2 = [Pt(—NH_2OH)_4]Cl_2$,
$3NH_2OH + LiClO_4 = [Li(—ONH_3)_3]ClO_4$.

292. $(NH_3OH)Cl$ — ХЛОРИД ГИДРОКСИЛАМИНИЯ

Хлорид гидроксиламмония. Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированными щелочами. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Получение см. 291[4], 296[5].

$M_r = 69{,}49$; $d = 1{,}67$; $t_{пл} = 159°$ C (разл.); $k_s = 83^{(17)}$, $194^{(100)}$.

1. $4(NH_3OH)Cl = 2NH_4Cl + N_2O + 3H_2O + 2HCl$ (выше 159° С).
2. $(NH_3OH)Cl$ (разб.) = $NH_3OH^+ + Cl^-$,
$NH_3OH^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_2OH \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}03$.
3. $2(NH_3OH)Cl + 2HNO_3$ (20%-я) = $N_2O\uparrow + 2HNO_2 + 2HCl + 3H_2O$.
4. $(NH_3OH)Cl + NaOH$ (конц.) = $NH_2OH \cdot H_2O + NaCl$.
5. $2(NH_3OH)Cl + HClO$ (насыщ.) = $N_2\uparrow + 3HCl + 3H_2O$.
6. $(NH_3OH)Cl + H_2O + SO_2 = NH_4Cl + H_2SO_4$.
7. $(NH_3OH)Cl + 2HI$ (конц.) = $NH_4Cl + I_2\downarrow + H_2O$.
8. $2(NH_3OH)Cl$ (разб.) + $4FeCl_3 = N_2O\uparrow + 4FeCl_2 + 6HCl + H_2O$.
9. $3(NH_3OH)Cl + Na_3PO_4 = (NH_3OH)_3PO_4\downarrow + 3NaCl$.
10. $(NH_3OH)Cl + Na(C_2H_5O) = NH_2OH + NaCl\downarrow + C_2H_5OH$ (0° С, в этаноле),
$(NH_3OH)Cl + 3Na(C_2H_5O) + C_2H_5NO_3 = Na_2N_2O_3 + NaCl\downarrow +$
$+ 4C_2H_5OH$ (кип.).

293. HN_3 — АЗИДОВОДОРОД

Азоимид. Бесцветная жидкость. Чрезвычайно взрывчатый. Перегоняется с эфиром. Азид-ион N_3^- — линейный. Неограниченно смешивается с водой, сла-

бая кислота; раствор называется азидоводородной кислотой. Водные растворы с массовой долей до 20% взрывобезопасны. При хранении раствор постепенно разлагается. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированной азотной кислотой. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Смесь концентрированных HN_3 и HCl по действию подобна «царской водке» (переводит в раствор золото и платину). Получение см. 288[5], 294[4, 14], 302[11].

$M_r = 43{,}03$; $d = 1{,}13^{(20)}$; $t_{пл} = -80°$ C; $t_{кип} = +35{,}7°$ C.

1. $2HN_3 = 3N_2 + H_2$ (выше 300° C).
2. HN_3 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows N_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 4{,}72$.
3. $2HN_3$ (конц.) + $H_2O \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + (NH_3OH)N_3$ (комн.).
4. HN_3 (конц.) + 3HCl (конц.) = $NH_4Cl + N_2\uparrow + Cl_2\uparrow$ (кат. Pt).
5. HN_3 (конц.) + 3HCl (конц.) $\rightleftarrows 2Cl^0 + N_2\uparrow + NH_4Cl$,
   $3HN_3$ (конц.) + 11HCl (конц.) + 2Au = $2H[AuCl_4] + 2NH_4Cl + 3N_2\uparrow$,
   $2HN_3$ (конц.) + 8HCl (конц.) + Pt = $H_2[PtCl_6] + 2NH_4Cl + 2N_2\uparrow$.
6. $2HN_3 + 4HNO_3$ (конц.) = $2N_2\uparrow + N_2O\uparrow + 4NO_2\uparrow + 3H_2O$.
7. HN_3 (конц.) + $HNO_2 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O$ (кип.).
8. HN_3 + NaOH (разб.) = $NaN_3 + H_2O$.
9. $2HN_3 + M_2CO_3 = 2MN_3 + CO_2\uparrow + H_2O$ (M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+).
10. $HN_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (10%-й) = $NH_4N_3 + H_2O$.
11. $HN_3 + 3HI$ (конц.) = $N_2\uparrow + NH_4[I(I)_2]$.
12. $4HN_3 + 2Na = 2NaN_3 + NH_4N_3 + N_2\uparrow$.

294. NaN_3 — АЗИД НАТРИЯ

Белый, при нагревании выше температуры плавления разлагается без взрыва. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, реагирует с водородом, галогенами, нитритами щелочных металлов. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена. Получение см. 42[4,6], 293[8,9].

$M_r = 65{,}01$; $d = 1{,}846$; $t_{пл} \approx 200°$ C; $k_s = 40{,}8^{(20)}$, $55{,}3^{(100)}$.

1. $2NaN_3 = 2Na + 3N_2$ (250—300° C, вак.).
2. NaN_3 (разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + N_3^-$,
   $N_3^- + H_2O \rightleftarrows HN_3 + OH^-$; $pK_о = 9{,}28$.
3. $NaN_{3(т)}$ + HCl (20%-я) = $NaCl + HN_3\uparrow$ (комн.),
   NaN_3 + 4HCl (конц.) = $Cl_2\uparrow + NH_4Cl + NaCl + N_2\uparrow$ (кат. Pt).
4. $NaN_3 + H_2SO_4$ (конц.) = $NaHSO_4 + HN_3\uparrow$ (до 10° C, вак.).
5. $NaN_3 + H_2 = NaNH_2 + N_2$ (200° C, примесь NH_3, кат. Pt).
6. $2NaN_3 + 2F_2 = N_2F_2 + 2N_2 + 2NaF$ (90° C).

7. $2NaN_3 + H_2SO_4$ (разб.) $+ I_2 = 2HI + 3N_2\uparrow + Na_2SO_4$.
8. $5NaN_3 + NaNO_3 = 8N_2 + 3Na_2O$ (350—400° С, вак.).
9. $NaN_3 + H_2SO_4$ (разб.) $+ NaNO_2 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + H_2O + Na_2SO_4$ (кип.).
10. $NaN_3 + (NO)Cl = NaCl + N_2 + N_2O$ (40—50° С).
11. $2NaN_3 + Pb(NO_3)_2 = Pb(N_3)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
12. $NaN_3 + AgNO_3 = AgN_3\downarrow + NaNO_3$.
13. $4NaN_3$ (конц.) $+ CdCl_2 = Na_2[Cd(N_3)_4] + 2NaCl$.
14. $NaN_3 + H_3O^+$ (катионит) $= HN_3 + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.

295. N_2O — ОКСИД ДИАЗОТА

«Веселящий газ», закись азота. Бесцветный газ, термически устойчивый. Плохо растворяется в воде. При сильном охлаждении из раствора кристаллизуется клатрат $N_2O \cdot 5,75H_2O$. Малореакционноспособный, не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом. При нагревании реагирует с концентрированной серной кислотой, водородом, металлами, аммиаком. Поддерживает горение углерода и фосфора. Слабый окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 31[4], 52[5], 278[1], 300[1].

$$M_r = 44,01; \quad d_{(ж)} = 1,226^{(-89)}; \quad \rho = 1,9778 \text{ г/л (н. у.)};$$
$$t_{пл} = -90,9° С; \quad t_{кип} = -88,6° С; \quad v_s = 130,0^{(0)}, 62,9^{(20)}, 54,4^{(25)}.$$

1. $2N_2O = 2N_2 + O_2$ (выше 500° С).
2. $N_2O + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2NO\uparrow + SO_2\uparrow + H_2O$ (кип. в атмосфере N_2).
3. $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ (150—200° С).
4. $6N_2O + P_4 = P_4O_6 + 6N_2$ (550—625° С),
   $2N_2O + C$ (графит) $= CO_2 + 2N_2$ (450—600° С).
5. $N_2O + Mg = N_2 + MgO$ (500° С),
   $N_2O + 2Cu = N_2 + Cu_2O$ (500—600° С).
6. $3N_2O + 2NH_3 = 4N_2 + 3H_2O$ (250° С).
7. $N_2O + H_2O + SO_2 \xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + H_2SO_4$.
8. $N_2O + 8HCl$ (конц.) $+ H_2O + 2H[SnCl_3] = 2(NH_3OH)Cl + 2H_2[SnCl_6]$.
9. $5N_2O + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 10NO\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

296. NO — МОНООКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, голубая жидкость. В твердом состоянии полностью димеризован (N_2O_2), в жидком состоянии — частично (≈ 25% N_2O_2), в газе — в очень малой степени. Чрезвычайно термически устойчив. Плохо растворяется в воде. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Мгновенно присоединяет кислород (полнее — на холоду). При нагревании реагирует с галогенами и другими неметаллами, металлами, сильными окислителями и восстановителями. Весьма реакционноспособна смесь NO и NO_2. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 273[7], 303[4], 304[12,14], 306[6,20,31].

$M_r = 30{,}01$; $d_{(ж)} = 1{,}269^{(-152)}$; $\rho = 1{,}3402$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -163{,}6°$ C; $t_{кип} = -151{,}7°$ C;

$v_s = 7{,}38^{(0)}, 4{,}71^{(20)}, 2{,}70^{(80)}$.

1. $2NO = N_2 + O_2$ (выше 700° C, кат. BaO),
   $4NO_{(ж)} \xrightarrow{\tau} N_2O + N_2O_3$.
2. $4NO + H_2O \xrightarrow{\tau} N_2O + 2HNO_3$ (практически не идет).
3. $4NO + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{\tau} 2NaNO_2 + N_2O + H_2O$ (комн.),
   $6NO + 4NaOH = 4NaNO_2 + N_2 + 2H_2O$ (350—400° C).
4. $2NO + 2H_2 = N_2 + 2H_2O$ (200° C).
5. $2NO + 3H_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2(NH_3OH)Cl$ (40° C, кат. Pt/C),
   $NO + 5H^0$(Zn, конц. NaOH) $= NH_3 \cdot H_2O$.
6. $2NO + O_2 = 2NO_2$ (комн., очень быстро).
7. $4NO + 4H_2SO_4$ (конц.) $+ O_2 = 4(NO)HSO_4 + 2H_2O$ (комн.).
8. $NO + O_3 = NO_2 + O_2$ (комн.).
9. $2NO + E_2 = 2(NO)E$ (на холоду; E = F, Cl, Br).
10. $2NO + C$ (графит) $= N_2 + CO_2$ (400—500° C).
11. $10NO + 4P$ (красн.) $= 5N_2 + P_4O_{10}$ (150—200° C).
12. $NO + Na = Na^+ + \underset{\text{нитрозид}}{NO^-}$ (–50° C, в жидк. NH_3).
13. $2NO + 4Cu = N_2 + 2Cu_2O$ (500—600° C).
14. $2NO + 2H_2S = N_2 + 2H_2O + 2S$ (300—350° C).
15. $2NO + 2SO_2 \xrightarrow{\tau} N_2 + 2SO_3$ (комн., *p*),
    $2NO + H_2O$ (гор.) $+ SO_2 = N_2O\uparrow + H_2SO_4$.
16. $2NO + Na_2S_2O_4 + 2NaOH$ (разб.) $= N_2O\uparrow + 2Na_2SO_3 + H_2O$.
17. $2NO + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 6CrSO_4 = (NH_3OH)_2SO_4 + 3Cr_2(SO_4)_3$.
18. $2NO + 14HCl$ (конц.) $+ 4H[SnCl_3] = NH_4Cl + (NH_3OH)Cl + 4H_2[SnCl_6] +$
    $+ H_2O$.
19. $2NO + H_2O + 3HClO = 2HNO_3 + 3HCl$,
    $2NO + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 2CrO_3 = 2HNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
20. $4NO + [Fe(CO)_5] = [Fe(NO)_4]$ (черн.) $+ 5CO$ (44—45° C, *p*),
    $NO + 5H_2O + FeSO_4 \xrightarrow{\tau} [Fe(NO^+)(H_2O)_5]SO_4$ (бур.) [комн.].
21. $NO + CuCl_2 = (NO^+)[CuCl_2]$ (комн., в бутаноле-1).
22. Реакции смеси NO и NO_2:
    а) $NO + NO_2 = N_2O_3$ (–80° C);
    б) $NO + NO_2 + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows 2HNO_{2(г)}$, $NO + NO_2 + H_2O = 2HNO_{2(р)}$;
    в) $NO + NO_2 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2(NO)HSO_4\downarrow + H_2O$ (комн.);
    г) $NO + NO_2 + 2NaOH$ (хол.) $= 2NaNO_2 + H_2O$,
       $NO + NO_2 + Na_2CO_3 = 2NaNO_2 + CO_2$ (450—500° C);
    д) $NO + NO_2 + 2HClO_4$ (конц.) $= 2(NO)ClO_4 + H_2O$.

297. N_2O_3 — ТРИОКСИД ДИАЗОТА

Синяя жидкость, термически неустойчивая. При комнатной температуре на 90% разлагается на NO и NO_2 и окрашивается в бурый цвет (NO_2), не имеет температуры кипения (NO испаряется первым). В твердом состоянии белое или голубоватое вещество с ионным строением — нитрит нитрозила $(NO^+)(NO_2^-)$. В газе имеет молекулярное строенне ON—NO_2. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Энергично реагирует с кислородом и озоном, окисляет металлы. Получение см. 272^5, 296^{22}, 298^3.

$$M_r = 76{,}01; \quad d_{(ж)} = 1{,}447^{(2)}; \quad t_{пл} = -101°\,C.$$

1. $N_2O_3 = NO_2 + NO$ (5—100° C),
   $N_2O_{3(ж)} \rightleftarrows NO_2$ (раствор в N_2O_3) + $NO\uparrow$ (выше −40° С).
2. $N_2O_3 + H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau}$ HNO_2 [точнее, NO(OH) + N(H)O_2],
   $3N_2O_3 + H_2O$ (гор.) = $2HNO_3 + 4NO\uparrow$,
   $N_2O_{3(г)} + H_2O$ (пар) $\rightleftarrows 2HNO_{2(г)}$.
3. $N_2O_3 + 2NaOH$ (разб.) = $2NaNO_2 + H_2O$.
4. $N_2O_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $2NH_4NO_2 + H_2O$.
5. $2N_2O_3 + O_2 = 2N_2O_4$ (−10° С).
6. $N_2O_3 + 3Cu = N_2 + 3CuO$ (600° С).
7. $N_2O_3 + 3H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows 2NO^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$.

298. NO_2 — ДИОКСИД АЗОТА

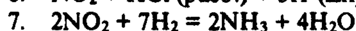
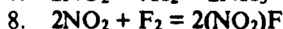
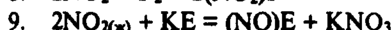
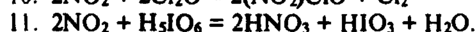
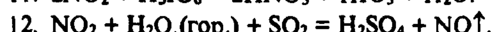
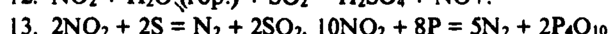
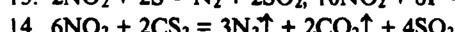
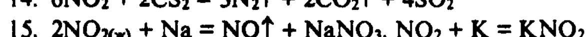
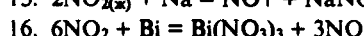
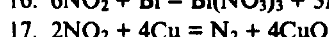
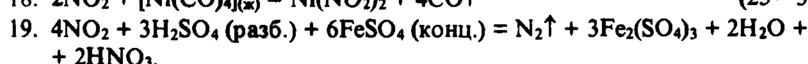
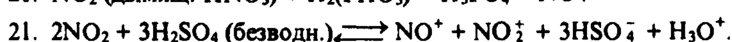
Бурый газ. Выше 135° С — мономер, при комнатной температуре — красно-бурая смесь NO_2 и его димера (тетраоксида диазота) N_2O_4. В жидком состоянии димер бесцветен, в твердом состоянии белый. Хорошо растворяется в холодной воде (насыщенный раствор — ярко-зеленый), полностью реагирует с ней. Реагирует со щелочами. Очень снльный окислитель. Вызывает коррозию металлов. Весьма реакционноспособна смесь NO_2 и NO (см. 296). Получение см. 264^1, 296^6, 297^5.

$$NO_2\text{:}\quad M_r = 46{,}01; \quad \rho = 2{,}0527 \text{ г/л (н. у.)}.$$

$$N_2O_4\text{:}\quad M_r = 92{,}01; \quad d_{(т)} = 1{,}536; \quad d_{(ж)} = 1{,}491^{(0)}; \quad t_{пл} = -11{,}2°\,C.$$

1. $2NO_{2(ж)} = N_2O_{4(ж)} \rightleftarrows NO^+ + NO_3^-$ (от −11,2 до +20,7° С),
   $N_2O_{4(г)} \rightleftarrows 2NO_{2(г)}$ (20,7—135° С).
2. $NO_2 = NO + O_2$ (135—620° С).
3. $4NO_{2(ж)} + H_2O$ (хол.) = $2HNO_3 + N_2O_3$,
   $3NO_2 + H_2O$ (гор.) = $2HNO_3 + NO\uparrow$.
4. $2NO_2 + 2NaOH$ (разб.) = $NaNO_2 + NaNO_3 + H_2O$.
5. $4NO_2 + O_2 + 2H_2O = 4HNO_3$,

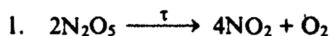
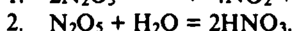
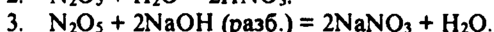
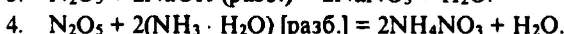
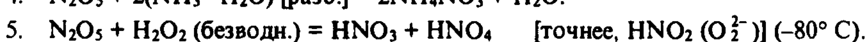
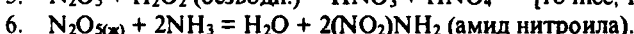
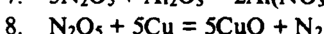
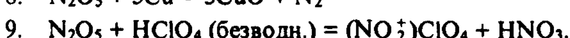
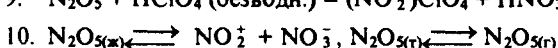

$4NO_2 + O_2 + 4NaOH$ (гор.) $= 4NaNO_3 + 2H_2O$.

6.  $NO_2 + HCl$ (разб.) $+ 5H^0(Zn) = (NH_3OH)Cl + H_2O$.
7.  $2NO_2 + 7H_2 = 2NH_3 + 4H_2O$ (кат. Pt, Ni).
8.  $2NO_2 + F_2 = 2(NO_2)F$ (комн.).
9.  $2NO_{2(ж)} + KE = (NO)E + KNO_3$ (E = Cl, Br).
10.  $2NO_2 + 2Cl_2O = 2(NO_2)ClO + Cl_2$ (0° C).
11.  $2NO_2 + H_5IO_6 = 2HNO_3 + HIO_3 + H_2O$.
12.  $NO_2 + H_2O$ (гор.) $+ SO_2 = H_2SO_4 + NO\uparrow$.
13.  $2NO_2 + 2S = N_2 + 2SO_2$, $10NO_2 + 8P = 5N_2 + 2P_4O_{10}$ (130—150° C).
14.  $6NO_2 + 2CS_2 = 3N_2\uparrow + 2CO_2\uparrow + 4SO_2$ (комн.).
15.  $2NO_{2(ж)} + Na = NO\uparrow + NaNO_3$, $NO_2 + K = KNO_2$ (комн.).
16.  $6NO_2 + Bi = Bi(NO_3)_3 + 3NO$ (70—110° C).
17.  $2NO_2 + 4Cu = N_2 + 4CuO$ (500—600° C).
18.  $2NO_2 + [Ni(CO)_4]_{(ж)} = Ni(NO_2)_2 + 4CO\uparrow$ (25—30° C).
19.  $4NO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4$ (конц.) $= N_2\uparrow + 3Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O +$ $+ 2HNO_3$.
20.  NO_2 (дымящ. HNO_3) $+ H_2(PHO_3) = H_3PO_4 + NO\uparrow$ (30—50° C).
21.  $2NO_2 + 3H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows NO^+ + NO_2^+ + 3HSO_4^- + H_3O^+$.

299. N_2O_5 — ПЕНТАОКСИД ДИАЗОТА

Азотный ангидрид. Белое твердое вещество, бесцветные газ и жидкость. При нагревании возгоняется и плавится, при комнатной температуре разлагается за 10 ч. В твердом состоянии имеет ионное строение (NO_2^+) (NO_3^-) — нитрат нитроила. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 306[33], 566[4].

$M_r = 108,01$; $d_{(т)} = 1,642$; $t_{пл} = 41°$ C (p).

1.  $2N_2O_5 \xrightarrow{\tau} 4NO_2 + O_2$ (20—50° C).
2.  $N_2O_5 + H_2O = 2HNO_3$.
3.  $N_2O_5 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaNO_3 + H_2O$.
4.  $N_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2NH_4NO_3 + H_2O$.
5.  $N_2O_5 + H_2O_2$ (безводн.) $= HNO_3 + HNO_4$ [точнее, $HNO_2(O_2^{2-})$] (–80° C).
6.  $N_2O_{5(ж)} + 2NH_3 = H_2O + 2(NO_2)NH_2$ (амид нитроила).
7.  $3N_2O_5 + Al_2O_3 = 2Al(NO_3)_3$ (35—40° C).
8.  $N_2O_5 + 5Cu = 5CuO + N_2$ (500° C).
9.  $N_2O_5 + HClO_4$ (безводн.) $= (NO_2^+)ClO_4 + HNO_3$.
10.  $N_2O_{5(ж)} \rightleftarrows NO_2^+ + NO_3^-$, $N_2O_{5(т)} \rightleftarrows N_2O_{5(г)}$ (до 32° C).

300. $H_2N_2O_2$ — АЗОТНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

Белое твердое вещество, гигроскопичное, чувствительное к O_2 воздуха. Энергично разлагается при механических воздействиях или самопроизвольно при

комнатной температуре. Имеет строение HON=NOH. Хорошо растворяется в воде. Очень слабая кислота. Нейтрализуется щелочами. Очень слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 291[7], 302[12], 303[12].

$M_r = 62,03$.

1. $H_2N_2O_2 = H_2O + N_2O$ (20—25° С).
2. $H_2N_2O_2$ (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows HN_2O_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 7,70$,
   $HN_2O_2^- + H_2O \rightleftarrows N_2O_2^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11,70$.
3. $H_2N_2O_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2N_2O_2 + 2H_2O$.
4. $H_2N_2O_2 + HCl$ (разб.) $+ 6H^0(Zn) \xrightarrow{\tau} N_2H_5Cl + 2H_2O$.
5. $2H_2N_2O_2 + 3O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2HNO_2 + 2HNO_3$.
6. $H_2N_2O_2 + 3H_2O + 3I_2 = HNO_3 + HNO_2 + 6HI$.
7. $H_2N_2O_2 + HNO_2$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} HNO_3 + N_2\uparrow + H_2O$.
8. $5H_2N_2O_2 + 12H_2SO_4$ (разб.) $+ 8KMnO_4 = 10HNO_3 + 8MnSO_4 + 4K_2SO_4 +$
   $+ 12H_2O$.

301. $Na_2N_2O_2$ — ГИПОНИТРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по аниону). Не реагирует с HNO_2. Разлагается кислотами, проявляет слабые окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 291[7], 300[3], 303[11].

$M_r = 105,99$; $d = 2,466$.

1. $4Na_2N_2O_2 = 3N_2 + NaNO_2 + NaNO_3 + 3Na_2O$ (335° С).
2. $Na_2N_2O_2 \cdot nH_2O = Na_2N_2O_2 + nH_2O$ (60—120° С, вак., $n \leq 9$).
3. $Na_2N_2O_2$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + N_2O_2^{2-}$,
   $N_2O_2^{2-} + H_2O \rightleftarrows HN_2O_2^- + OH^-$; $pK_о = 2,30$.
4. $Na_2N_2O_2 + 2HCl$ (конц.) $= 2NaCl + H_2O + N_2O\uparrow$ (кип.),
   $Na_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2NaCl$ (0° С, в эфире).
5. $Na_2N_2O_2 + 2H_2O + 4H^0$(Zn, конц. NaOH) $\xrightarrow{\tau} 2NH_2OH + 2NaOH$.
6. $Na_2N_2O_2 + 3H_2O + 3I_2 \xrightarrow{\tau} NaNO_3 + NaNO_2 + 6HI$,
   $3Na_2N_2O_2 + 4H_2O + 8KMnO_4 = 6NaNO_3 + 8MnO_2 + 8KOH$ (кип.).
7. $Na_2N_2O_2 + CO_2 = N_2O + Na_2CO_3$ (250—350° С).
8. $Na_2N_2O_2 + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2\downarrow$ (желт.) $+ 2NaNO_3$.

302. HNO_2 — АЗОТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде известна только в газовой фазе, существует в водном растворе. Имеет две таутомерные формы: NO(OH) и $N(H)O_2$ (преобладает при комнатной температуре в растворе). Концентрированные растворы — голубые, разбавленные растворы — бесцветные. В форме NO(OH) проявляет сла-

бые кислотные свойства, в форме $N(H)O_2$ кислотой не является. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с атомным водородом, кислородом, пероксидом водорода. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 296^{22}, 297^{2}, 306^{4}, 314^{2}, 424^{7}.

$M_r = 47{,}01$.

1. $2HNO_{2(г)} \rightleftarrows NO + NO_2 + H_2O$,
   $3HNO_{2(р)} = HNO_3 + 2NO + H_2O$ (выше 100° С).
2. HNO_2 (разб.) + H_2O (хол.) $\rightleftarrows NO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}29$.
3. HNO_2 (конц.) + $H_3O^+ \rightleftarrows NO^+ + 2H_2O$ (в 60%-й HNO_3).
4. $2HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + NO_2^- + H_2O$ (0° С, в 30%-й HNO_3),
   $NO^+ + NO_2^- \rightleftarrows N_2O_3$.
5. $HNO_2 + NaOH$ (разб.) $= NaNO_2 + H_2O$.
6. $HNO_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц., хол.) $= NH_4NO_2 + H_2O$.
7. $HNO_2 + HCl$ (разб.) $+ 6H^0(Zn) = NH_4Cl + 2H_2O$.
8. $2HNO_2 + O_2 \xrightarrow{\tau} 2HNO_3$.
9. $2HNO_2 + 2HI = I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2H_2O$ (примесь N_2O).
10. $HNO_2 + H_2O_2$ (конц.) $\rightleftarrows HNO(O_2^{2-}) + H_2O$ (0° С),
    $HNO_2 + H_2O_2$ (конц.) $= HNO_3 + H_2O$ (кип.)
11. HNO_2 (конц.) $+ N_2H_4 = HN_3 + 2H_2O$.
12. $HNO_2 + NH_2OH = H_2N_2O_2 + H_2O$.
13. $3HNO_2 + 3H_2SO_4 + 6FeSO_4$ (конц.) $= N_2\uparrow + 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.
14. $5HNO_2$ (конц.) $+ HNO_3$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3 + 3H_2O$.

303. $NaNO_2$ — НИТРИТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. В сухом состоянии устойчив на воздухе, во влажном — окисляется O_2 воздуха. На свету частично разлагается и желтеет. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Окислитель и восстановитель в растворе; реагирует с концентрированными кислотами, сильными окислителями и восстановителями. Получение см. 25^{5}, 28^{22}, 31^{6}, 36^{7}, 302^{5}.

$M_r = 69{,}00$; $d = 2{,}168$; $t_{пл} = 271°$ С; $k_s = 82{,}9^{(20)}$, $135{,}5^{(80)}$.

1. $4NaNO_2 = 2Na_2O + 2N_2 + 3O_2$ (700—900° С).
2. $NaNO_2$ (разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + NO_2^-$ (pH > 7, см. 304^{2}).
3. $NaNO_2 + HCl$ (разб.) $= NaCl + HNO_2$ (комн.).
4. $2NaNO_2$ (насыщ.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $= Na_2SO_4 + NO\uparrow + NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $2NaNO_{2(т)} + 2HNO_3$ (конц.) $= 2NaNO_3 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.
6. $NaNO_2 + 6H^0$(Zn, конц. NaOH) $= NH_3\uparrow + NaOH + H_2O$ (кип.).
7. $2NaNO_2$ (разб., гор.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} 2NaNO_3$.

8. $NaNO_2 + F_2 = NO_2F + NaF$ (200° C).

9. $2NaNO_2 + 6Na = 4Na_2O + N_2$ (350—400° C).

10. $2NaNO_2 + 2Na = Na_4N_2O_4\downarrow$ (желт.) [–40° C, в жидк. NH_3].

11. $2NaNO_2 + 4Na(Hg) + 2H_2O = Na_2N_2O_2\downarrow + 4NaOH$ (в этаноле).

12. $2NaNO_2 + 4Na(Hg) + 2H_2O + 2AgNO_3 = Ag_2N_2O_2\downarrow + 4NaOH +$
$+ 2NaNO_3$ (0° C),
$Ag_2N_2O_2 + 2HCl = H_2N_2O_2 + 2AgCl\downarrow$ (в эфире).

13. $5NaNO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5NaNO_3 + 2MnSO_4 + 3H_2O +$
$+ K_2SO_4$.

14. $NaNO_2 + H_2O_2$ (гор.) $= NaNO_3 + H_2O$.

15. $2NaNO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2NaI = 2NO\uparrow + I_2\downarrow + 2H_2O + 2Na_2SO_4$.

16. $NaNO_2 + H_2SO_4$ (разб.) $+ NaN_3 = N_2\uparrow + N_2O\uparrow + Na_2SO_4 + H_2O$ (кип.).

17. $2NaNO_2$ (насыщ.) $+ (NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) $= 2N_2\uparrow + Na_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).

304. KNO_2 — НИТРИТ КАЛИЯ

Белый, гигроскопичный, плавится без разложения, при прокаливании разлагается. В сухом состоянии устойчив на воздухе, во влажном состоянии окисляется кислородом. На свету частично разлагается и желтеет. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Окислитель и восстановитель в растворе; реагирует с концентрированными кислотами, сильными окислителями и восстановителями. Получение см. 49[15,17], 52[1,4,9]

$$M_r = 85{,}10; \quad d = 1{,}915; \quad t_{пл} = 440° C; \quad k_s = 306{,}7^{(20)}, 376^{(80)}.$$

1. $4KNO_2 = 2K_2O + 2N_2 + 3O_2$ (900—950° C).

2. KNO_2 (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + NO_2^-$,
$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$; $pK_o = 10{,}71$.

3. $KNO_2 + HCl$ (разб.) $= KCl + HNO_2$ (комн.).

4. $3KNO_{2(т)} + 2HCl$ (конц.) $= 2KCl + KNO_3 + 2NO\uparrow + H_2O$ (кип.),
$KNO_2 + 2HCl$ (конц.) $= (NO)Cl + KCl + H_2O$ (комн.).

5. $2KNO_2$ (насыщ.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $= K_2SO_4 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.

6. $2KNO_{2(т)} + 2HNO_3$ (конц.) $= 2KNO_3 + NO_2\uparrow + NO\uparrow + H_2O$.

7. $2KNO_2$ (разб., гор.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} 2KNO_3$.

8. $KNO_2 + H_2O_2$ (гор.) $= KNO_3 + H_2O$ (в разб. H_2SO_4),
$KNO_2 + H_2O + Br_2 = KNO_3 + 2HBr$.

9. $5KNO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5KNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$,
$3KNO_2 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3KNO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + K_2SO_4$.

10. $KNO_2 + 6H^0$(Zn, конц. KOH) $= NH_3\uparrow + KOH + H_2O$ (кип.).

11. $2KNO_2$ (насыщ.) $+ (NH_4)_2SO_4$ (насыщ.) $= 2N_2\uparrow + K_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).

12. $2KNO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KI = 2NO\uparrow + I_2\downarrow + 2H_2O + 2K_2SO_4$.

13. $2KNO_{2(т)} + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_{4(т)} = 2NO\uparrow + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O$.

14. $3KNO_2 + Cr_2O_3 + KNO_3 = 2K_2CrO_4 + 4NO$ (400—500° C).

15. KNO_2 (конц.) + NH_4ClO_4 (конц.) = $KClO_4$↓ + NH_4NO_2 (до 15° С).
16. $2KNO_2$ (разб.) + $2AgNO_3$ = (Ag—ONO, Ag—NO_2)↓ + $2KNO_3$,
KNO_2 (конц.) + $AgNO_2$ = K[Ag(—NO_2)$_2$].

305. NH_4NO_2 — НИТРИТ АММОНИЯ

Белый, неустойчив при хранении (желтеет), разлагается при нагревании. Чувствителен к O_2 воздуха, особенно во влажном состоянии. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону и аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, щелочах. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 278[4], 297[4], 304[15].

M_r = 64,04; d = 1,69; k_s = 180,1$^{(20)}$, 300$^{(34)}$.

1. $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ (60—70° С).
2. NH_4NO_2 (разб.) = $NH_4^+ + NO_2^-$,
$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; p$K_к$ = 9,24,
$NO_2^- + H_2O \rightleftarrows HNO_2 + OH^-$; p$K_о$ = 10,71.
3. NH_4NO_2 (конц.) = N_2↑ + $2H_2O$ (кип.).
4. NH_4NO_2 + HCl (разб.) = NH_4Cl + HNO_2 (комн.).
5. NH_4NO_2 + NaOH (конц.) = $NaNO_2$ + NH_3↑ + H_2O.
6. $2NH_4NO_2$ (разб.) + $O_2 \xrightarrow{\tau} 2NH_4NO_3$.
7. $5NH_4NO_2$ + $3H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4$ = $5NH_4NO_3$ + $2MnSO_4$ + $3H_2O$ + + K_2SO_4.
8. $2NH_4NO_{2(т)}$ + $2H_2SO_4$ (разб.) + $2FeSO_4$ = 2NO↑ + $Fe_2(SO_4)_3$ + $(NH_4)_2SO_4$ + + $2H_2O$.

306. HNO_3 — АЗОТНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, весьма гигроскопичная, при стоянии на свету окрашивается в желтый цвет. В жидком состоянии сильно автоионизирована. Хорошо растворяет оксиды азота («дымящая» кислота — красно-бурая жидкость, d = 1,56$^{(20)}$). Неограниченно смешивается с водой. Перегоняется при обычных условиях в виде азеотропной смеси (массовая доля 68,4% HNO_3; d = 1,41$^{(20)}$; $t_{кип}$ = 120,7° С). Образует гидраты $HNO_3 \cdot H_2O$ (точнее, H_3NO_4 — ортоазотная кислота, $t_{пл}$ = −37,85° С) и $HNO_3 \cdot 3H_2O$ ($t_{пл}$ = −18,47° С). В растворе — сильная кислота; нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с оснóвными оксидами и гидроксидами, солями слабых кислот. Сильный окислитель; реагирует с металлами, неметаллами, типичными восстановителями. Концентрированная кислота пассивирует Al, Be, Bi, Co, Cr, Fe, Nb, Ni, Pb, Th, U; не реагирует с Au, Ir, Pt, Rh, Ta, W, Zr. Не разрушает диоксид кремния. Смесь концентрированных HNO_3 и HCl («царская водка») обладает сильным окислительным действием (превосходит чистую HNO_3), переводит в раствор золото и платину. Еще более активна смесь концентрированных HNO_3 и HF.

Безводная кислота — протонный растворитель. Получение см.: в промышленности — 273[7], в лаборатории — 52[6], 298[5], 299[2].

$M_r = 63{,}01$; $d = 1{,}503^{(25)}$; $t_{пл} = -41{,}6° C$; $t_{кип} = +82{,}6° C$ (разл.).

1. $4HNO_3 \rightleftarrows 4NO_2 + 2H_2O + O_2\uparrow$ (комн., на свету).
2. $HNO_3 + H_2O = NO_3^- + H_3O^+$.
3. HNO_3 (разб.) + $NaOH = NaNO_3 + H_2O$,
   HNO_3 (разб.) + $NH_3 \cdot H_2O = NH_4NO_3 + H_2O$.
4. $2HNO_3$ (2—3%-я) + $8H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) = $NH_4NO_3 + 3H_2O$,
   $2HNO_3$ (5%-я) + $8H^0$ (Mg, разб. H_2SO_4) = $N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   HNO_3(30%-я) + $3H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) = $NO + 2H_2O$,
   HNO_3(60%-я) + $2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) = $HNO_2 + H_2O$ (кат. Pd).
5. $2HNO_3$ (конц.) + $Ag = AgNO_3 + NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $8HNO_3$ (разб.) + $3Cu = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$,
   $10HNO_3$ (разб.) + $4Mg = 4Mg(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$ (примесь H_2),
   $12HNO_3$ (разб.) + $5Sn \xrightarrow{\tau} 5Sn(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (примесь NO).
7. $30HNO_3$ (оч. разб.) + $8Al = 8Al(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$ (примесь H_2).
8. $12HNO_3$ (оч. разб.) + $5Fe = 5Fe(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$ (0— 10° C),
   $4HNO_3$ (разб.) + $Fe = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
9. $4HNO_3$ (конц., гор.) + $Hg = Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $8HNO_3$ (разб., хол.) + $6Hg = 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
10. $4HNO_3$ (конц.) + $Ge \xrightarrow{\tau} GeO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$.
11. $6HNO_3$ (конц.) + $S = H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.),
    $5HNO_3$ (конц.) + P (красн.) = $H_3PO_4 + 5NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
12. $10HNO_3$ (конц., гор.) + $I_2 = 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$.
13. $2HNO_3$ (разб.) + $MgO = Mg(NO_3)_2 + H_2O$.
14. $2HNO_3$ (разб.) + $Cu(OH)_2 = Cu(NO_3)_2 + 2H_2O$.
15. $4HNO_3$ (конц.) + $Na_2[Zn(OH)_4] = Zn(NO_3)_2 + 2NaNO_3 + 4H_2O$,
    $2HNO_3$ (разб.) + $Na_2[Zn(OH)_4] = Zn(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_2O$.
16. $2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2\uparrow + H_2O$,
    $2HNO_3$ (оч. разб.) + $CaSO_3 = Ca(NO_3)_2 + SO_2\uparrow + H_2O$.
17. HNO_3 (конц.) + $KF_{(т)} = KNO_3 + HF\uparrow$.
18. $3HNO_3$ (разб.) + $[Ag(NH_3)_2]OH = AgNO_3 + 2NH_4NO_3 + H_2O$,
    $6HNO_3$ (конц.) + $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2 = Ni(NO_3)_2 + 6NH_4NO_3$.
19. HNO_3 (конц.) + H_2O_2 (конц.) $\rightleftarrows HNO_2(O_2^{2-}) + H_2O$.
20. $2HNO_3$ (конц., гор.) + $SO_2 = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$.
21. $2HNO_3$ (конц.) + $As_2O_3 + 2H_2O = 2H_3AsO_4 + N_2O_3\uparrow$ (0° C),
    $4HNO_3$ (конц.) + $As_2O_3 + H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2\uparrow$ (кип.).
22. $6HNO_3$ (60%-я) + $HI = HIO_3 + 6NO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.),
    $4HNO_3$ (конц.) + $3KI_{(т)} = K[I(I)_2] + 2NO_2\uparrow + 2H_2O + 2KNO_3$ (комн.).

23. $2HNO_3$ (разб., хол.) + $3H(PH_2O_2) \xrightarrow{\tau} 3H_2(PHO_3) + 2NO\uparrow + H_2O$.
24. $4HNO_3$ (конц.) + $MCl_2 = M(NO_3)_3 + 2HCl + NO_2\uparrow + H_2O$ (M = Fe, Cr).
25. $2HNO_3$ (конц., хол.) + H_2S (насыщ.) $\xrightarrow{\tau} S\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O$,
$4HNO_3$ (конц.) + $Na_2S = 2NaNO_3 + 2NO_2\uparrow + S\downarrow + 2H_2O$,
$8HNO_3$ (конц.) + $CuS_{(т)} = CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
26. HNO_3 (конц.) + $Na(SO_3NH_2) = NaHSO_4 + (NO_2^+)\ NH_2^-$.
27. HNO_3 (конц.) + $3HCl$ (конц.) $\rightleftarrows (NO)Cl + 2Cl^0 + 2H_2O$ (комн.),
$2HNO_3$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) = $2NO\uparrow + 3Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (100—150° C).
28. HNO_3 (конц.) + $4HCl$ (коиц.) + $Au = H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$.
29. $4HNO_3$ (конц.) + $18HCl$ (конц.) + $3Pt = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
30. $4HNO_3$ (конц.) + $18HF$ (конц.) + $3Si = 3H_2[SiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$,
$2HNO_3$ (конц., гор.) + $4HF$ (конц.) + $W \xrightarrow{\tau} H_2[WO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
31. $2HNO_3$ (разб.) + $3H_2SO_4$ (разб.) + $6Hg = 2NO\uparrow + 3Hg_2SO_4\downarrow + 4H_2O$.
32. $2HNO_3$ (конц.) + H_2SO_4 (конц.) +
$+ 2H_2O \xrightarrow[\text{на Hg-катоде}]{\text{электролиз}} (NH_3OH)_2SO_4$ (катод) + $3O_2\uparrow$(анод) [до 15° С].
33. $4HNO_3$ (дымящ.) + $P_4O_{10} = 2N_2O_5 + 4HPO_3$ (в атмосфере $O_2 + O_3$).
34. HNO_3 (безводн.) + $F_2 = (NO_2)OF + HF$ (комн.).
35. HNO_3 (безводн.) + $HSO_3Cl = (NO_2)Cl\uparrow + H_2SO_4$ (0° С).
36. HNO_3 (безводн.) + $2HClO_4$ (безводн.) = $(NO_2^+)ClO_4^- + HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (комн.)
37. HNO_3 (безводн., хол.) + $2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^-$.
HNO_3 (безводн., гор.) + $4HF_{(ж)} \rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HF_2^-$.
38. HNO_3 (безводн.) + $2SO_3 \rightleftarrows NO_2^+ + HS_2O_7^-$,
HNO_3 (безводн.) + $2H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$.
39. $6HNO_3$ (безводн.) + $2K_4[Fe(CN)_6] = 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2HCN + O_2\uparrow +$
$+ 4KNO_3 + 2H_2O$,
$3HNO_3$ (конц.) + $K_4[Fe(CN)_6] = NO_2\uparrow + HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] +$
$+ 2KNO_3$ (кип.).
40. HNO_3 (безводн.) + $KNO_3 = K^+ + [H(NO_3)_2]^-$.
41. $3HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_2NO_3^+ + [H(NO_3)_2]^-$; $pK_s^{25} = 1,70$,
$H_2NO_3^+ \rightleftarrows NO_2^+ + H_2O$, $[H(NO_3)_2]^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + 2NO_3^-$.

307. NH_2Cl — ХЛОРАМИН

Бесцветная маслянистая жидкость. При низких температурах разлагается, более устойчнв в атмосфере NH_3. Стабилизируется при введении органических радикалов. Хорошо растворяется в холодной воде, медленно разлагается. В неводных растворителях относительно устойчив. Полностью разлагается горя-

чей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 273[10], 275[15], 288[8].

$$M_r = 51{,}48; \quad t_{пл} = -66° \text{ C}.$$

1. $3NH_2Cl = N_2 + NH_4Cl + 2HCl$ (выше −40° C).
2. NH_2Cl (конц.) $+ 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + HClO$ (до 10° C).
3. $3NH_2Cl + 3H_2O = 3NH_3\uparrow + 2HCl + HClO_3$ (60—80° C).
4. $NH_2Cl + 2HCl$ (конц.) $= NH_4Cl + Cl_2\uparrow$ (комн.).
5. $4NH_2Cl + 4NaOH$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} N_2\uparrow + 2(NH_3 \cdot H_2O) + 3NaCl + NaClO + H_2O$ ($\tau = 3 \div 4{,}5$ ч).
6. NH_2Cl (конц.) $+ NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $\rightleftarrows N_2H_5^+ + Cl^- + H_2O$.
7. $2NH_2Cl + N_2H_4 \cdot H_2O = N_2\uparrow + 2NH_4Cl + H_2O$ (кат. $CuCl_2$).
8. $2NH_2Cl + NaClO$ (конц.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= N_2\uparrow + 3NaCl + 3H_2O$.
9. $NH_2Cl + 2H_2O + 2KI$ (разб.) $= NH_3 \cdot H_2O + I_2\downarrow + KOH + KCl$.

308. NF_3 — ТРИФТОРИД АЗОТА

Бесцветный газ. Термически устойчивый (в отличие от E_3N, где E = Cl, Br, I). Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет). Разлагается кипящей водой, щелочами. Малореакционноспособный (даже при нагревании). Получение см. 272[6], 273[9], 309[6].

$$M_r = 71{,}00; \quad d_{(ж)} = 1{,}885^{(-130)}; \quad \rho = 3{,}168 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -206{,}78° \text{ C}; \quad t_{кип} = -129° \text{ C}.$$

1. $2NF_3 = N_2 + 3F_2$ (выше 600° C).
2. $3NF_3 + 5H_2O \xrightarrow{\tau} HNO_3 + 2NO\uparrow + 9HF\uparrow$ (кип.).
3. $2NF_3 + 3H_2O$ (пар) $\rightleftarrows N_2O_3 + 6HF\uparrow$ (0° C, электрич. разряд.)
4. $NF_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= 3NaF + NaNO_2 + 2H_2O$.
5. $2NF_3 + 3H_2 = N_2 + 6HF$ (электрич. разряд).
6. $2NF_3 + O_2 = 2NOF_3$ (−196° C, электрич. разряд).
7. $NF_3 + 3S = S(N)F + S_2F_2$ (400° C, вак.).
8. $4NF_3 + C$ (графит) $= 2N_2F_4 + CF_4$ (350—375° C).
9. $2NF_3 + Cu = N_2F_4 + CuF_2$ (375° C).
10. $NF_3 + NH_4F = N_2 + 4HF$ (600—700° C).
11. $NF_3 + EF_5 + F_2 = (NF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb; УФ-облучение).

309. (NO)F — ФТОРИД НИТРОЗИЛА

Бесцветный газ, голубоватая жидкость. Термически устойчив. Хорошо растворяется в жидком HF с образованием сольватов. Реагирует с водой, щелочами,

гидратом аммиака. Энергично взаимодействует с фосфором, кремнием и диоксидом кремния. Получение см. 296[9], 311[1, 6].

$$M_r = 49{,}00; \quad d_{(т)} = 1{,}719; \quad d_{(ж)} = 1{,}326^{(-60)};$$
$$\rho = 2{,}335 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -132{,}5° \text{ C}; \quad t_{кип} = -59{,}9° \text{ C}.$$

1. $(NO)F + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + HF$,
   $3(NO)F + 2H_2O$ (гор.) $= 2NO\uparrow + HNO_3 + 3HF$.
2. $(NO)F + 2NaOH$ (разб., хол.) $= NaNO_2 + NaF + H_2O$,
   $(NO)F + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= NH_4NO_2 + NH_4F + H_2O$.
3. $(NO)F + nHF_{(ж)} \rightleftarrows (NO)F \cdot nHF$ (n = 3, 6).
4. $(NO)F + O_3 = (NO_2)F + O_2$ (комн.).
5. $(NO)F + F_2 = NOF_3$ (комн.).
6. $(NO)F + OF_2 = O_2 + NF_3$ (комн.).
7. $5(NO)F + P$ (красн.). $= PF_5 + 5NO$ (комн.).
8. $4(NO)F + Si = SiF_4 + 4NO$ (комн.),
   $4(NO)F + SiO_2 = SiF_4 + 2NO + 2NO_2$ (комн.).
9. $(NO)F + ClF_3 = (NO^+)[ClF_4]$ (–25° C).

310. (NO)Cl — ХЛОРИД НИТРОЗИЛА

Оранжево-желтый газ, желтовато-красная жидкость. Термически неустойчив, начинает разлагаться при комнатной температуре. Чувствителен к свету. Реагирует с водой, щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Сильно корродирует металлы. Получение см. 296[9], 298[9], 304[4].

$$M_r = 65{,}46; \quad d_{(ж)} = 1{,}592^{(-6)}; \quad \rho = 2{,}992 \text{ г/л (н. у.)};$$
$$t_{пл} = -59{,}6° \text{ C}; \quad t_{кип} = -5{,}4° \text{ C}.$$

1. $2(NO)Cl \rightleftarrows 2NO + Cl_2$ (25—100° C).
2. $(NO)Cl + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + HCl$,
   $3(NO)Cl + 2H_2O$ (гор.) $= HNO_3 + 2NO\uparrow + 3HCl$.
3. $(NO)Cl + 2NaOH$ (хол.) $= NaNO_2 + NaCl + H_2O$,
   $3(NO)Cl + 4NaOH$ (гор.) $= NaNO_3 + 2NO\uparrow + 3NaCl + 2H_2O$.
4. $(NO)Cl + O_3 = (NO_2)Cl + O_2$ (комн.).
5. $4(NO)Cl + Si = SiCl_4 + 4NO$.
6. $3(NO)Cl + Fe = FeCl_3 + 3NO$.
7. $2(NO)Cl + 2HI$ (разб.) $= I_2\downarrow + 2NO\uparrow + 2HCl$.
8. $2(NO)Cl + 3H_2O + 2SO_2 = N_2O\uparrow + 2H_2SO_4 + 2HCl$.
9. $(NO)Cl_{(ж)} \rightleftarrows NO^+ + Cl^-$.

311. (NO₂)F — ФТОРИД НИТРОИЛА

Бесцветные газ и жидкость, белое твердое вещество. Разлагается при умеренном нагревании. Образует сольваты в жидком HF. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кремнием. Не реагирует с водородом, серой, углеро-

дом. Сильно корродирует металлы. Абсорбируется ртутью. Получение см. 298[8], 309[4], 313[6].

$$M_r = 65,00; \quad d_{(т)} = 1,924; \quad d_{(ж)} = 1,492^{(-73)};$$

$$\rho = 2,90 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -166,0° \text{ C}; \quad t_{кип} = -72,4° \text{ C}.$$

1. $2(NO_2)F = 2(NO)F + O_2$ (300° C).
2. $(NO_2)F + H_2O = HNO_3 + HF$.
3. $(NO_2)F + 2NaOH$ (разб.) $= NaNO_3 + NaF + H_2O$.
4. $(NO_2)F + nHF_{(ж)} \rightleftarrows (NO_2)F \cdot nHF$ (n = 3,5; 4; 5,25; 6,67).
5. $4(NO_2)F + 3Si = 3SiF_4 + 4NO + 2SiO_2$ (комн.).
6. $6(NO_2)F + 6H_2O + 2Fe = 2FeF_3\downarrow + 6HNO_3 + 3H_2\uparrow$,
   $3(NO_2)F + 2Fe = Fe_2O_3 + 3(NO)F$ (150—200° C).

312. $(NO_2)Cl$ — ХЛОРИД НИТРОИЛА

Бесцветный газ, светло-желтая жидкость, белое твердое вещество. Термически неустойчивый, начинает разлагаться при комнатной температуре. Полностью гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Сильно корродирует металлы. Получение см. 306[35], 310[4].

$$M_r = 81,46; \quad \rho = 2,57 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -141° \text{ C};$$

$$t_{кип} = -14,3° \text{ C}.$$

1. $5(NO_2)Cl_{(ж)} \rightleftarrows N_2O_5 + (NO)Cl + N_2O_4 + 2Cl_2\uparrow$,
   $2(NO_2)Cl = 2NO_2 + Cl_2$ (выше 100° C).
2. $(NO_2)Cl + H_2O = HNO_3 + HCl$.
3. $(NO_2)Cl + 2NaOH$ (разб.) $= NaNO_2 + NaClO + H_2O$ (комн.).
4. $6(NO_2)Cl + 6H_2O + 2Fe = 2FeCl_3 + 6HNO_3 + 3H_2\uparrow$,
   $3(NO_2)Cl + 2Fe = Fe_2O_3 + 3(NO)Cl$ (40—50° C).

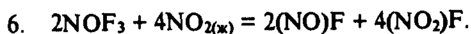
313. NOF_3 — ТРИФТОРИД-ОКСИД АЗОТА

Бесцветный газ, разлагается при умеренном нагревании. Не растворяется в воде (гидролиза нет). Разлагается концентрированными щелочами. Малореакционноспособный; не реагирует с диоксидом кремния. Полученне см. 308[6], 309[5].

$$M_r = 87,00; \quad d = 0,927^{(-88)}; \quad \rho = 3,88 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -160° \text{ C}; \quad t_{кип} = -85° \text{ C}.$$

1. $NOF_3 = (NO)F + F_2$ (300° C).
2. $NOF_3 + 2H_2O \rightleftarrows HNO_3 + 3HF$ (практически не идет).
3. $NOF_3 + 4NaOH$ (конц., гор.) $= NaNO_3 + 3NaF + 2H_2O$.
4. $NOF_3 + Cl_2 = 2ClF + (NO)F$ (комн.).
5. $NOF_3 + 2NO = 3(NO)F$ (комн.).


6. $2NOF_3 + 4NO_{2(ж)} = 2(NO)F + 4(NO_2)F$.


7. $NOF_3 + EF_5 = (NOF_2^+)[EF_6]$ (150° C; E = As, Sb).

314. $(NO)HSO_4$ — ГИДРОСУЛЬФАТ НИТРОЗИЛА

Нтрозилсерная кислота. Белое твердое вещество, устойчнвое в сухом воздухе. Хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте. Разлагается водой, щелочами, гидратом аммнака. Окнсляет ртуть. Получение см. 296[7, 22], 415[5], 424[24].

$$M_r = 127{,}08; \qquad t_{пл} = 73{,}5° \text{ C (разл.)}.$$

1. $2(NO)HSO_4 = H_2SO_4 + SO_3 + NO + NO_2$ (выше 73,5° С).
2. $(NO)HSO_4 + H_2O$ (хол.) $= HNO_2 + H_2SO_4$,
   $3(NO)HSO_4 + 2H_2O$ (гор.) $= 3H_2SO_4 + HNO_3 + 2NO$.
3. $2(NO)HSO_4 \xrightarrow{\tau} (NO)_2S_2O_7 + H_2O$ (в гор. конц. H_2SO_4).
4. $(NO)HSO_4 + 3NaOH$ (разб.) $= NaNO_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O$,
   $(NO)HSO_4 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= N_2\uparrow + (NH_4)_2SO_4 + 4H_2O$.
5. $2(NO)HSO_4 + 2Hg = 2NO\uparrow + Hg_2SO_4\downarrow + H_2SO_4$ (в конц. H_2SO_4).
6. $(NO)HSO_4 + HCl_{(г)} = (NO)Cl\uparrow + H_2SO_4$ (в безводн. H_2SO_4).
7. $2(NO)HSO_4 + SO_3 = (NO)_2S_2O_7 + H_2SO_4$ (в безводн. H_2SO_4).
8. $(NO)HSO_4 + NO \rightleftarrows N_2O_2^+$ (син.) $+ HSO_4^-$ (в безводн. H_2SO_4, *р*).

ФОСФОР

315. P — ФОСФОР

Неметалл. Существует в нескольких аллотропных формах.

Белый фосфор состоит нз молекул P_4, метастабильный, при комнатной температуре мягкнй как воск (режется ножом), на холоду хрупкий. Плавнтся и кипит без разложения, летучий прн слабом нагревании, перегоняется с водяным паром. Медленно окисляется на воздухе (цепная реакция с участием радикалов ·PO, хемнлюминесценция), при слабом нагревании воспламеняется в присутствии кислорода. Хорошо растворяется в сероуглероде, жндких PCl_3, PBr_3, NH_3, S_2Cl_2 и SO_2. Плохо растворяется в тетрахлориде углерода. Не растворяется в воде, хорошо сохраняется под слоем воды. Чрезвычайно хнмически активен. Энергично окисляется кислотами H_2SO_4 и HNO_3, пероксидом водорода, перманганатом калия, галогенами, халькогенами. Восстанавливается водородом, тнпичными металлами. В растворах щелочей подвергается дисмутации. Восстанавливает благородные металлы из растворов нх солей. Не реагирует с азотом, углеродом.

Красный фосфор состоит из полимерных молекул P_n разной длины, метастабильный, рентгеноаморфный. При нагревании возгоняется. Окнсляется на воздухе (значительно медленнее, чем белый фосфор). Не растворяется в воде и (в отличне от белого фосфора) в сероуглероде. Химическая активность

красного фосфора значительно меньше, чем белого и черного фосфора. Растворяется в расплаве свинца, из которого кристаллизуется ф и о л е т о в ы й фосфор (фосфор Гитторфа) состава P_8 (d = 2,32 ÷ 2,36; $t_{возг}$ = 429° C).

Ч е р н ы й фосфор состоит из непрерывных цепей P_n, имеет слоистую структуру, по внешнему виду похож на графит. Термодинамически устойчивый, высокоплавкий. Химически пассивный по сравнению с белым фосфором. Устойчив на воздухе.

Получение белого фосфора см. 337[5], 353[1]; красный и черный фосфор получают из белого фосфора в особых условиях.

P_4 : M_r = 123,896; d = 1,82; $t_{пл}$ = 44,14° C;

$t_{кип}$ = 287,3° C; $k_s^{(25)} = 3{,}3 \cdot 10^{-6}$.

P (красн.) : M_r = 30,974; d = 2,34; $t_{пл}$ = 593° C (p).

P (черн.) : M_r = 30,974; d = 2,7; $t_{пл}$ ≈ 1000° C (p).

1. 2P (красн.) + $8H_2O_{(ж)}$ = $2H_3PO_4$ + $5H_2$ (700—900° C, p; кат. Pt, Cu, Ti, Zr).
2. P_4 + $6H_2SO_4$ (конц.) = $4H_2(PHO_3)$ + $6SO_2$,
   P_4 + $3H_2SeO_3$ + $3H_2O$ = $4H_2(PHO_3)$ + 3Se↓.
3. P(красн.) + $5HNO_3$ (конц.) = H_3PO_4 + $5NO_2$ + H_2O (кип.).
4. P_4 + 8NaOH (конц.) + $4H_2O$ = $4Na_2(PHO_3)$ + $6H_2$↑ (кип.),
   P_4 + 3NaOH (конц.) + $3H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $3Na(PH_2O_2)$ + PH_3↑.
5. $2P_4$ + $3Ba(OH)_2$ (конц.) + $6H_2O$ = $3Ba(PH_2O_2)_2$ + $2PH_3$↑ (70° C),
   $Ba(PH_2O_2)_2$ + H_2SO_4 (разб., хол.) = $BaSO_4$↓ + $2H(PH_2O_2)$.
6. P_4 + $6H_2$ = $4PH_3$ (300—360° C, p).
7. P_4 + $5O_2$ = P_4O_{10} (34—60° C, сгорание на воздухе),
   4P (красн.) + $5O_2$ = P_4O_{10} (240—400° C, сгорание на воздухе).
8. P_4 + $6H_2O$ (влага) + $3O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau}$ $4H_2(PHO_3)$ [комн.],
   P_4 + $4H_2O$ (влага) + $4O_2$ = $2H_4P_2O_6$ (30—40° C).
9. P_4 + $10H_2O_2$ (разб.) + 4NaOH (оч. разб.) = $4NaH_2PO_4$ + $8H_2O$ (комн.),
   2P (красн.) + $4H_2O_2$ (разб.) + 2NaOH (10%-й) $\xrightarrow{\tau}$ $Na_2H_2P_2O_6$↓ +
   + $4H_2O$ (30—50° C).
10. P (красн.) $\xrightarrow[\text{(быстро)}]{F_2\text{ (в избытке Ar)}}$ PF_3, PF_5 (–60° C).
11. P_4 $\xrightarrow{Cl_2\text{, комн.}}$ PCl_3 $\xrightarrow{Cl_2\text{, кип.}}$ PCl_5 (в жидк. CS_2),
    P (красн.) $\xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2\text{, 50—60° C}}$ PCl_3 $\xrightarrow[\text{(сгорание)}]{Cl_2\text{, 90° C}}$ PCl_5.
12. P (красн.) $\xrightarrow{Br_{2(ж)}\text{, комн.}}$ PBr_3 $\xrightarrow{Br_2\text{, 100—150° C}}$ PBr_5.
13. P_4 + $4I_2$ = $2P_2I_4$ (оранж.) [комн., в CS_2],
    2P (красн.) + $3I_2$ = $2PI_3$ (кип., в CS_2).
14. P_4 + 7S $\xrightarrow{\tau}$ P_4S_7 (комн., в CS_2),


$P\ (красн.) \xrightarrow[\text{(атмосфера } CO_2)]{S,\ 100-400°\ C} P_4S_n$ $(n = 2, 3, 5 \div 7, 9, 10)$,

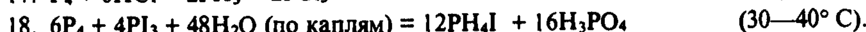

$4P\ (красн.) + 9S \xrightarrow{\tau} P_4S_9$ (550° C, p, примесь P_4S_7).


15. $P_4 + 3E = P_4E_3$ (кип. в гептане, E = Se, Te).


16. $P\ (красн.) \xrightarrow{Na} Na_3P,\ Na_2P_5$ (200° C),


$2P\ (красн.) + 3Ca = Ca_3P_2$ (350— 450° C).


17. $P_4 + 6HCl = 2PH_3 + 2PCl_3$ (300° C).


18. $6P_4 + 4PI_3 + 48H_2O$ (по каплям) $= 12PH_4I + 16H_3PO_4$ (30—40° C).


19. $P_4 + 6N_2O = P_4O_6 + 6N_2$ (550—625° C),

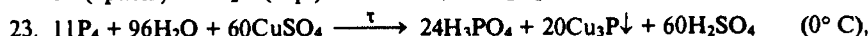

$P_4 + 6CO_2 = P_4O_6 + 6CO$ (650° C).

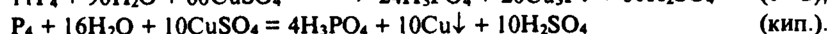

20. $P_4 + 4NaClO_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2Na_2H_2P_2O_6\downarrow + 4NaCl$ (10—15° C),

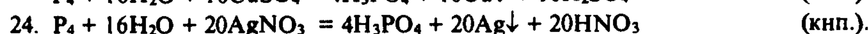

$12P\ (красн.) + 10KClO_3 = 3P_4O_{10} + 10KCl$ (50° C).


21. $P_4 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 4KMnO_4 = 4KH_2PO_4 + 4MnSO_4$ (комн.).


22. $6P\ (красн.) + 4H_2O\ (гор.) + 8KMnO_4 = 3K_2H_2P_2O_6 + 8MnO_2\downarrow + 2KOH$.


23. $11P_4 + 96H_2O + 60CuSO_4 \xrightarrow{\tau} 24H_3PO_4 + 20Cu_3P\downarrow + 60H_2SO_4$ (0° C),


$P_4 + 16H_2O + 10CuSO_4 = 4H_3PO_4 + 10Cu\downarrow + 10H_2SO_4$ (кип.).


24. $P_4 + 16H_2O + 20AgNO_3 = 4H_3PO_4 + 20Ag\downarrow + 20HNO_3$ (кнп.).


25. $P_4 + 2H_2S_2O_7$ (олеум) $+ 2HSO_3F = (P_4^{2+})(SO_3F)_2 + SO_2 + 3H_2SO_4$,


$8P\ (красн.) + 2H_2S_2O_7$ (олеум) $+ 2HSO_3F = (P_8^{2+})(SO_3F)_2 + SO_2 + 3H_2SO_4$.


26. $P_{4(т)} \longrightarrow 4P\ (красн.)$ [250—260° C, кат. I_2, Na].

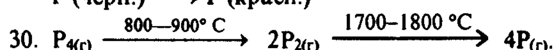

27. $P_{4(т)} \longrightarrow 4P\ (черн.)$ [от комн. до 200° C, p],


$P_{4(т)} \longrightarrow 4P\ (черн.)$ [370—380° C, кат. Hg].


28. $4P\ (красн.) \rightleftarrows P_{4(г)}$ (416° C).


29. $4P\ (черн.) \rightleftarrows P_{4(г)}$ (453° C),


$P\ (черн.) \longrightarrow P\ (красн.)$ [550—560° C, p].


30. $P_{4(г)} \xrightarrow{800-900°\ C} 2P_{2(г)} \xrightarrow{1700-1800\ °C} 4P_{(г)}$.

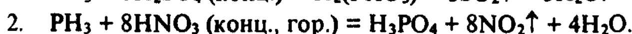
316. PH_3 — ФОСФИН

Монофосфан. Бесцветный газ. Плохо растворяется в воде, не реагирует с ней. При низких температурах образует твердый клатрат $8PH_3 \cdot 46H_2O$. Не реагирует со щелочами, гидратом аммнака. Сильный восстановнтель, окисляется концентрированными серной и азотной кислотамн, иодом, кислородом, пероксидом водорода, гипохлоритом натрня. Донорные свойства выражены значительно слабее, чем у аммиака. Получение см. 119[2–4], 315[4, 6, 17], 317[1, 2, 4], 323[1, 10].

$M_r = 34{,}00$; $\rho = 1{,}5294$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -133{,}8°$ C;

$t_{кип} = -87{,}42°$ C.


1. $PH_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= H_2(PHO_3) + 3SO_2\uparrow + 3H_2O$.


2. $PH_3 + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= H_3PO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.

3. $PH_3 + 2O_2 = H_3PO_4$ (150° C).
4. $PH_3 + 2H_2O + 2I_2 = H(PH_2O_2) + 4HI$,
   PH_3 + NaOH (разб.) + 2NaClO = $Na(PH_2O_2) + 2NaCl + H_2O$.
5. $2PH_3$ + 4NaOH (конц.) + $7H_2O_2$ (конц.) = $Na_4P_2O_6\downarrow + 12H_2O$.
6. $PH_3 + HCl_{(г)} = PH_4Cl$ (30° C, при полном отсутствии влаги),
   PH_3 + HI (конц.) = PH_4I.
7. $4PH_3 + Ni \xrightarrow{\tau} [Ni(PH_3)_4]_{(т)}$ (комн., *p*).

317. PH_4I — ИОДИД ФОСФОНИЯ

Белое твердое вещество, бесцветная жидкость. Легко разлагается при слабом нагревании, мгновенно — большим количеством воды. Реагирует со щелочами. Снльный восстановитель, окисляется серной и азотной кислотами, пероксидом водорода. Полученне см. 315[18], 353[5].

M_r = 161,91; $d_{(т)}$ = 2,86; $t_{пл}$ = 18,5° C;
$t_{кип}$ = 80° C (разл.); $t_{субл}$ = 62,3° C.

1. $PH_4I \underset{\text{от } -20 \text{ до } -10° C}{\overset{\text{выше } 80° C}{\rightleftarrows}} PH_3 + HI$.
2. $PH_4I + H_2O = PH_3\uparrow + H_3O^+ + I^-$.
3. $2PH_4I + 7H_2SO_4$ (конц.) = $2H_2(PHO_3) + I_2\downarrow + 7SO_2\uparrow + 8H_2O$,
   $2PH_4I + 18HNO_3$ (конц., гор.) = $2H_3PO_4 + I_2\downarrow + 18NO_2\uparrow + 10H_2O$.
4. PH_4I + NaOH (разб.) = $PH_3\uparrow + NaI + H_2O$.
5. $PH_4I + 4H_2O_2$ (конц.) = $H_3PO_4 + HI + 4H_2O$.

318. P_4O_6 — ГЕКСАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Белый, весьма летучий, при умеренном нагревании разлагается. Неустойчив на свету (вначале желтеет, затем краснеет). Чувствителен к O_2 воздуха. Проявляет кислотные свойства, медленно реагирует с холодной водой (горячей водой разлагается), щелочами. Реакционноспособный, реагирует с хлороводородом, галогенами, серой. Получение см. 315[19], 319[9].

M_r = 219,89; d = 2,135; $t_{пл}$ = 23,8° C; $t_{кип}$ = 175,4° C.

1. $4P_4O_6 = 3P_4O_8$ + 4P (красн.) (210—250° C, вак.).
2. $P_4O_6 + 5H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau} 2H_2(PHO_3) + H_2(P_2H_2O_5)$,
   $6P_4O_6 + 24H_2O$ (гор.) = 8P (красн.)$\downarrow + 15H_3PO_4 + PH_3\uparrow$.
3. P_4O_6 + 6NaOH (конц.) = $2Na_2(PHO_3) + Na_2(P_2H_2O_5) + H_2O$.
4. $P_4O_6 + 2O_2 = P_4O_{10}$ (50—120° C).
5. $P_4O_6 + 6E_2 = 4PE_3O + O_2$ (комн.; E = Cl, Br).
6. $P_4O_6 + 9S = P_4S_6 + 3SO_2$ (выше 150° C).
7. $P_4O_6 + 6HCl_{(г)} = 2H_2(PHO_3) + 2PCl_3$.

319. P_4O_{10} — ДЕКАОКСИД ТЕТРАФОСФОРА

Фосфорный ангидрид. Белый, очень гигроскопичный (сильнейший дегидратирующий агент). Существует в аморфном (в виде хлопьев), стеклообразном и кристаллическом состояниях. При нагревании кристаллический P_4O_{10} возгоняется. Плавится только под избыточным давлением, переходит в легкоподвижную жидкость. При дальнейшем нагревании полимеризуется, при охлаждении жидкости образуется стеклообразный продукт $(P_2O_5)_n$. Проявляет кислотные свойства, энергично реагирует с водой, щелочами. Легко галогенируется. Восстанавливается фосфором. Образует пероксосоединения. Получение см. 315[7, 20], 318[4].

M_r = 283,89; d = 2,39 (аморфн.), 2,737 (стекл.), 2,284 (крист.);

$t_{пл}$ = 422° C (p); $t_{кип}$ = 591° C (p).

1. $P_4O_{10} \xrightarrow{H_2O,\ 0°\ C} HPO_3 \xrightarrow{H_2O,\ 20°\ C} H_4P_2O_7 \xrightarrow{H_2O,\ кип.} H_3PO_4$.

2. $P_4O_{10} + 4HNO_3$ (безводн.) $= 4HPO_3 + 2N_2O_5$ (0° C),
$P_4O_{10} + 4HClO_4$ (безводн.) $= 4HPO_3 + 2Cl_2O_7$ (–25° C, атмосфера O_3).
3. $P_4O_{10} + 12NaOH$ (разб.) $= 4Na_3PO_4 + 6H_2O$.
4. $P_4O_{10} + 6F_2 = 4POF_3 + 3O_2$ (100° C).
5. $P_4O_{10} + 3HF = POF_3 + 3HPO_3$ (120—170° C).
$P_4O_{10} \xrightarrow[-H_2O]{HF\ (40\%-я)} H[PF_6], H[PO_2F_2], H_2[PO_3F]$.
6. $P_4O_{10} + 6NH_4F = 2NH_4[PO_2F_2] + 2(NH_4)_2[PO_3F]$ (300° C).
7. $P_4O_{10} + 3HE_{(г)} = PE_3O + 3HPO_3$ (200° C; E = Cl, Br).
8. $P_4O_{10} + 6PCl_5 = 10PCl_3O$ (150—175° C).
9. $3P_4O_{10} + 2P_4 = 5P_4O_6$ (50° C).
10. $3P_4O_{10} + 22M = 10MPO_3 + 4M_3P$ (300—400° C; M = Li, Na).
11. $P_4O_{10} + 8H_2O_2$ (безводн.) $= 4H_3PO_2(O_2^{2-})_2 + 2H_2O$ (–20° C),
$P_4O_{10} + 4H_2O_2$ (конц.) $+ 2H_2O = 4H_3PO_3(O_2^{2-})$ (комн.).
12. $P_4O_{10(т)} \xrightarrow{359°\ C} P_4O_{10(г)} \xrightarrow{выше\ 1100°\ C} 2P_2O_{5(г)}$.

320. $H(PH_2O_2)$ — ФОСФИНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфорноватистая (гипофосфористая) кислота, ранее H_3PO_2. Белая. Низкоплавкая, при слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в фосфонистую кислоту $H_2(PHO_2)$. Нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака. Сильный восстановитель (в концентрированном растворе и при нагревании), слабый окислитель. Получение см. 315[5], 316[4], 321[6].

M_r = 66,00; d = 1,493; $t_{пл}$ = 26,5° C; $k_s \approx 100^{(18)}$.

1. $3H(PH_2O_2) = 2H_2(PHO_3) + PH_3$ (50—140° C),
$2H(PH_2O_2) = H_3PO_4 + PH_3$ (160—170° C).
2. $H(PH_2O_2) + H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows PH_2O_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 1,10$.
3. $H(PH_2O_2) + H_2O = H_2(PHO_3) + H_2\uparrow$ (комн., кат. Pd),
$8H(PH_2O_2)$ [конц.] $= PH_3\uparrow + 4P$ (красн.) $\downarrow + 2H_2\uparrow + 3H_3PO_4 + 4H_2O$ (кип.).
4. $H(PH_2O_2) + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= H_2(PHO_3) + SO_2 + H_2O$,
$3H(PH_2O_2) + 2HNO_3$ (разб., хол.) $\xrightarrow{\tau} 3H_2(PHO_3) + 2NO\uparrow + H_2O$.
5. $H(PH_2O_2) + NaOH$ (разб.) $= Na(PH_2O_2) + H_2O$,
$H(PH_2O_2) + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_4(PH_2O_2) + H_2O$.
6. $3H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ 3H_2O + 2CuSO_4$ (разб.) $= 2CuH\downarrow + 3H_2(PHO_3) +$
$+ 2H_2SO_4$.
7. $H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ 2AgNO_3 + H_2O = 2Ag\downarrow + H_2(PHO_3) + 2HNO_3$ (50° C).
8. $3H(PH_2O_2)$ [конц.] $+ As_2O_3 = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3)$ [в разб. HCl].
9. $H(PH_2O_2) + 4H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= PH_3\uparrow + 2H_2O$.

321. $Na(PH_2O_2)$ — ФОСФИНАТ НАТРИЯ

Гипофосфит натрия. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Мало растворяется в жидком аммиаке. Восстановитель. Получение см. 315^4, 316^4, 320^5, 322^6.

$$M_r = 87,98; \qquad k_s = 83^{(25)}, 554^{(100)}.$$

1. $5Na(PH_2O_2) = Na_4P_2O_7 + NaPO_3 + 2PH_3 + 2H_2$ (230—240° C).
2. $Na(PH_2O_2)\cdot H_2O = Na(PH_2O_2) + H_2O$ (150—170° C).
3. $Na(PH_2O_2)$ [разб.] $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + PH_2O_2^-$ (pH 7).
4. $2Na(PH_2O_2) + 3NaOH$ (разб.) $= 3H_2\uparrow + Na_2(PHO_3) + Na_3PO_4$ (кат. Ni, Pd).
5. $Na(PH_2O_2) + NaOH$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2(PHO_3) + 2H_2O$.
6. $Na(PH_2O_2) + H_3O^+$ (катионит) $= H(PH_2O_2) + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.

322. $Ca(PH_2O_2)_2$ — ФОСФИНАТ КАЛЬЦИЯ

Светло-серый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Восстановитель в кислотной среде. Получение см. 112^{12}.

$$M_r = 170,05; \qquad k_s = 15,4^{(25)}, 12,5^{(100)}.$$

1. $3Ca(PH_2O_2)_2 = 3Ca(PHO_3) + H_2(PHO_3) + 2PH_3$ (200° C).
2. $Ca(PH_2O_2)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2PH_2O_2^-$ (pH 7).
3. $Ca(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= CaSO_4\downarrow + 2H(PH_2O_2)$,
$2Ca(PH_2O_2)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= CaSO_4\downarrow + Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + 2PH_3\uparrow$ (кип.)
4. $Ca(PH_2O_2)_2 + 2Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2\uparrow$ (кип.).
5. $Ca(PH_2O_2)_2 + 2H_2O + 4AgNO_3 = 4Ag\downarrow + 2H_2(PHO_3) + Ca(NO_3)_2 + 2HNO_3$.
6. $Ca(PH_2O_2)_2 + Na_2CO_3$ (насыщ.) $= 2Na(PH_2O_2) + CaCO_3\downarrow$.

323. $H_2(PHO_3)$ — ФОСФОНОВАЯ КИСЛОТА

Фосфористая кислота, ранее H_3PO_3. Белая, разлагается при нагревании. На воздухе медленно окисляется. Очень хорошо растворяется в воде, в растворе незначительно изомеризуется в тригидроксид фосфора $P(OH)_3$. Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Менее сильный восстановитель, чем $H(PH_2O_2)$, слабый окислитель; при комнатной температуре реагирует медленно. Получение см. 315[2, 8], 316[1], 318[2, 7], 348[1], 353[2].

$M_r = 82{,}00$; $d = 1{,}651$; $t_{пл} = 74°$ C; $k_s = 309^{(0)}, 694^{(30)}$.

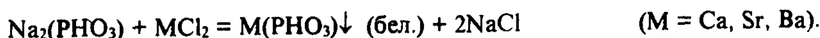
1. $2H_2(PHO_3) = H_2(P_2H_2O_5) + H_2O$ (100° C, вак.),
   $4H_2(PHO_3) = 3H_3PO_4 + PH_3$ (170—200° C, примесь P_2H_4).
2. $H_2(PHO_3) + H_2O \rightleftarrows H(PHO_3)^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}00$,
   $H(PHO_3)^- + H_2O \rightleftarrows PHO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}59$.
3. $H_2(PHO_3) + H_2O$ (пар) $= H_3PO_4 + H_2$ (100—120° C).
4. $H_2(PHO_3) + H_2SO_4$ (96%-я, гор.) $= H_3PO_4 + SO_2 + H_2O$,
   $H_2(PHO_3) + NO_2$ (дымящ. HNO_3) $= H_3PO_4 + NO\uparrow$ (30—50° C).
5. $H_2(PHO_3) + NaOH$ (разб.) $= NaH(PHO_3) + H_2O$,
   $H_2(PHO_3) + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2(PHO_3) + 2H_2O$.
6. $2H_2(PHO_3)_{(p)} + O_{2(г)} \xrightarrow{\tau} 2H_3PO_4$ (кип., кат. I_2).
7. $H_2(PHO_3) + H_2O + Cl_2 \xrightarrow{\tau} H_3PO_4 + 2HCl$.
8. $H_2(PHO_3) + 2AgNO_3 + H_2O \xrightarrow{\tau} 2Ag\downarrow + H_3PO_4 + 2HNO_3$.
9. $H_2(PHO_3) + Hg(NO_3)_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} Hg\downarrow + H_3PO_4 + 2HNO_3$.
10. $H_2(PHO_3) + 6H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= PH_3\uparrow + 3H_2O$.

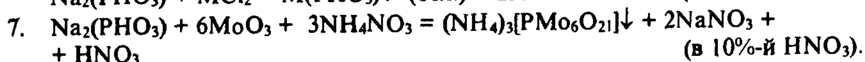
324. $Na_2(PHO_3)$ — ФОСФОНАТ НАТРИЯ

Фосфит натрия. Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), в кислотной среде анион неустойчив. Восстановитель. Вступает в реакции обмена. Образует гетерополисоединения. Получение см. 315[4], 318[3], 323[5], 348[2].

$M_r = 125{,}96$; $t_{пл} = 53°$ C (кр.); $k_s = 419^{(0)}, 456^{(25)}$.

1. $8Na_2(PHO_3) \cdot 5H_2O = 2PH_3 + Na_4P_2O_7 + 4Na_3PO_4 + 41H_2O$ (120 —250° C).
2. $Na_2(PHO_3) + 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + PHO_3^{2-}$,
   $(PHO_3)^{2-} + H_2O \rightleftarrows H(PHO_3)^- + OH^-$; $pK_о = 7{,}41$.
3. $Na_2(PHO_3) + H_2(PHO_3) = 2NaH(PHO_3)$ [0° C],
   $2NaH(PHO_3) = Na_2(P_2H_2O_5) + H_2O$ (100° C, в разб. HNO_3).
4. $Na_2(PHO_3) + 3NaOH$ (разб.) $+ E_2 = Na_3PO_4 + 2NaE + 2H_2O$ (E = Cl, Br).
5. $Na_2(PHO_3) + 2HgCl_2 + 3NaOH$ (10%-й) $= Na_3PO_4 + Hg_2Cl_2\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$.
6. $Na_2(PHO_3) + 2AgNO_3 = Ag_2(PHO_3)\downarrow$ (бел.) $+ 2NaNO_3$,


$Na_2(PHO_3) + MCl_2 = M(PHO_3)\downarrow$ (бел.) $+ 2NaCl$ (M = Ca, Sr, Ba).


7. $Na_2(PHO_3) + 6MoO_3 + 3NH_4NO_3 = (NH_4)_3[PMo_6O_{21}]\downarrow + 2NaNO_3 +$
$+ HNO_3$ (в 10%-й HNO_3).

325. $H_4P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) ВОДОРОДА

Фосфорноватая (гипофосфорная) кислота. Белая, при нагреванни плавится и разлагается. Имеет строение $(HO)_2OP—PO(OH)_2$. При хранении изомеризуется в фосфористофосфорную (нзогипофосфорную) кислоту $H_3(P_2HO_6)$ со строением $(HO)(H)OP—O—PO(OH)_2$. Растворяется в холодной воде. Слабая кислота, нейтрализуется щелочами. Разлагается горячей водой, кислотами. Проявляет слабые восстановительные свойства. Получение $H_4P_2O_6$ см. 326[6], $H_3(P_2HO_6)$ — 330[15].

$M_r = 161{,}97$; $t_{пл} = 73°$ C (разл.).

1. $H_4P_2O_6 \xrightarrow{\tau} H_3(P_2HO_6)$ (комн.),
$H_4P_2O_6 = H_2(PHO_3) + HPO_3$ (выше 73° C).
2. $H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O_{(т)} \xrightarrow{\tau} H_4P_2O_6 + 2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}),
$H_4P_2O_6 \cdot 2H_2O = H_2(PHO_3) + H_3PO_4 + H_2O$ (70— 100° C).
3. $H_4P_2O_6$ (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows H_3P_2O_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}19$,
$H_3P_2O_6^- + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}81$,
$H_2P_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}26$,
$HP_2O_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows P_2O_6^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}02$.
4. $H_4P_2O_6$ (конц.) $+ H_2O = H_3PO_4 + H_2(PHO_3)$ [кип. в конц. H_2SO_4, HNO_3].
5. $H_4P_2O_6 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2H_2P_2O_6\downarrow + 2H_2O$,
$H_4P_2O_6 + 4NaOH$ (конц.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + 4H_2O$.
6. $5H_4P_2O_6$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 + 2H_2O = 10H_3PO_4 +$
$+ 2MnSO_4 + K_2SO_4$.

326. $Na_4P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ(IV) НАТРИЯ

Гипофосфат натрия. Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Очень слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 316[5], 327[5, 6].

$M_r = 249{,}90$; $d = 1{,}82$ (кр.); $t_{пл}$(кр.) $= 250°$ C (разл.);
$k_s = 1{,}5^{(25)}, 3{,}1^{(50)}$.

1. $4(Na_4P_2O_6 \cdot 10H_2O) = PH_3 + 3Na_4P_2O_7 + Na_3PO_4 + NaOH + 38H_2O$
(выше 250° C).
2. $Na_4P_2O_6$ (разб.) $+ 16H_2O$ (хол.) $= 4[Na(H_2O)_4]^+ + P_2O_6^{4-}$,
$P_2O_6^{4-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + OH^-$; $pK_о = 3{,}98$,
$HP_2O_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_6^{2-} + OH^-$; $pK_о = 6{,}74$.
3. $Na_4P_2O_6 + 2H_2O$ (гор.) $= Na_2H_2P_2O_6 + 2NaOH$,

$Na_4P_2O_6 + H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2HPO_4 + Na_2(PHO_3)$ (кип.).

4. $2Na_4P_2O_6 + H_2O + 4HNO_3$ (конц.) $= 2NaH_2PO_4 + Na_2(P_2H_2O_5) +$ $+ 4NaNO_3$ (кип.).
5. $Na_4P_2O_6 + NaBrO$ (конц.) $= Na_4P_2O_7 + NaBr$.
6. $Na_4P_2O_6 + 2Pb(CH_3COO)_2$ (конц., гор.) $= Pb_2P_2O_6\downarrow + 4Na(CH_3COO)$,
   $Pb_2P_2O_6$ (суспензия) $+ 2H_2S_{(г)} = H_4P_2O_6 + 2PbS\downarrow$.

327. $Na_2H_2P_2O_6$ — ГЕКСАОКСОДИФОСФАТ ДИВОДОРОДА-ДИНАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде, анион $H_2P_2O_6^{2-}$ подвергается кислотному протолизу. Разлагается кислотами, нейтрализуется щелочами. Реагирует с карбонатами щелочных металлов. Слабый восстановитель. Получение см. 315[9,20], 325[5], 326[3].

$M_r = 205{,}94$; $d = 1{,}8$; $t_{пл} = 250°$ C; $k_s = 4{,}67^{(25)}$, $15{,}0^{(50)}$.

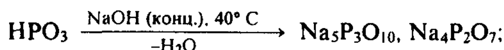
1. $4Na_2H_2P_2O_6 = PH_3 + 7NaPO_3 + NaOH + 2H_2O$ (600° C).
2. $Na_2H_2P_2O_6 \cdot 6H_2O = Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$ (100° C).
3. $Na_2H_2P_2O_6$ (разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + H_2P_2O_6^{2-}$,
   $H_2P_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}26$.
4. $2Na_2H_2P_2O_6 + H_2O = 2NaH_2PO_4 + Na_2(P_2H_2O_5)$ [кип. в конц. HNO_3].
5. $Na_2H_2P_2O_6 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + 2H_2O$.
6. $Na_2H_2P_2O_6$ (насыщ.) $+ Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= Na_4P_2O_6\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.
7. $Na_2H_2P_2O_6 + NaBrO = Na_2H_2P_2O_7 + NaBr$.

328. HPO_3 — МЕТАФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

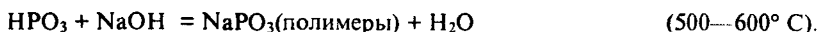
Белая, аморфная (стекловидная), гигроскопичная. Сублимируется при сильном нагревании. Является циклическим олигомером $H_n(PO_3)_n$ ($n = 3, 4$). Очень хорошо растворяется в холодной воде, проявляет свойства слабой кислоты. Разлагается кипящей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 319[1,2], 330[1].

$M_r = 79{,}98$; $d = 2{,}2$—$2{,}5$; $t_{пл} \approx 40°$ C.

1. $nHPO_3 + nH_2O$ (хол.) $\rightleftarrows (PO_3)_n^{n-} + nH_3O^+$ ($n = 3, 4$).
2. $HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$ (кип.).
3. $HPO_3 + NaOH$ (конц.) $= NaPO_3$ (олигомеры) $+ H_2O$ (0° C),



$HPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (конц.),\ 40°\ C} Na_5P_3O_{10}, Na_4P_2O_7$;



$HPO_3 + NaOH = NaPO_3$(полимеры) $+ H_2O$ (500—600° C).

4. $HPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (разб.),\ 100°\ C} Na_3P_3O_9, Na_3PO_4$.
5. $4HPO_3 + 4NaOH$ (30%-й, хол.) $= Na_4P_4O_{12}\downarrow + 4H_2O$ (в конц. NaCl).

329. $NaPO_3$ — МЕТАФОСФАТ НАТРИЯ

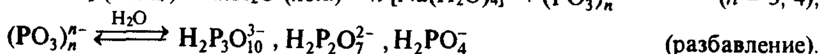
Белый, аморфный или кристаллический, при прокаливании размягчается и плавится. Является полимером $Na_n(PO_3)_n$ с n = 1000—10 000 (n возрастает с ростом температуры синтеза) со строением аниона из неразветвлениых цепей тетраэдров $[PO_4]$. Тривиальиые названия полимеров — соли Грэма, Мадрелла и Курроля (различаются методами синтеза). Выделены также циклические олигомеры $Na_n(PO_3)_n$ (n = 3, 4) или соли $Na_3P_3O_9$, $Na_4P_4O_{12}$. Хорошо растворяется в воде, при этом цепочечные анионы деполимеризуются и циклизируются до олигомеров. Концентрированный раствор является коллоидным. Олигомеры образуют кристаллогидраты $Na_3P_3O_9 \cdot 6H_2O$, $Na_4P_4O_{12} \cdot 4H_2O$. Разлагается горячей водой, щелочами. Получение см. 328[3–5], 330[12], 332[10], 333[1], 344[1].

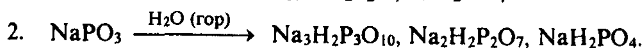
$NaPO_3$: M_r = 101,96; d = 2,56 ÷ 2,62; $t_{пл}$ = 630—650° С;
$k_s = 97{,}32^{(20)}$, $174{,}4^{(80)}$.

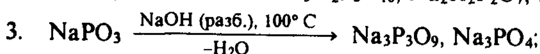
$Na_3P_3O_9$: M_r = 305,88; d = 2,476 (кр.); $k_s = 5{,}17^{(20)}$.

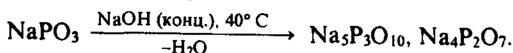
$Na_4P_4O_{12}$: M_r = 407,84; d = 2,484 (кр.); $k_s = 14{,}5^{(25)}$, $32{,}5^{100}$.

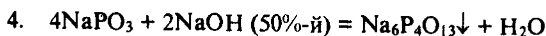

1. $n NaPO_3$ (конц.) + $4n H_2O$ (хол.) = $n\,[Na(H_2O)_4]^+ + (PO_3)_n^{n-}$ (n = 3, 4),


$(PO_3)_n^{n-} \xrightleftharpoons{H_2O} H_2P_3O_{10}^{3-}, H_2P_2O_7^{2-}, H_2PO_4^-$ (разбавление).


2. $NaPO_3 \xrightarrow{H_2O\ (гор)} Na_3H_2P_3O_{10}, Na_2H_2P_2O_7, NaH_2PO_4$.


3. $NaPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (разб.),\ 100°\ C} Na_3P_3O_9, Na_3PO_4$;


$NaPO_3 \xrightarrow[-H_2O]{NaOH\ (конц.),\ 40°\ C} Na_5P_3O_{10}, Na_4P_2O_7$.


4. $4NaPO_3 + 2NaOH\ (50\%\text{-й}) = Na_6P_4O_{13}\downarrow + H_2O$

(40° С, осаждение ацетоном).


5. $NaPO_3 + Na_4P_2O_7 = Na_5P_3O_{10}$ (300—500° С).

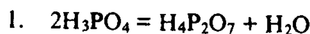

6. $NaPO_3 + AgNO_3 = AgPO_3\downarrow$ (бел.) + $NaNO_3$.

330. H_3PO_4 — ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

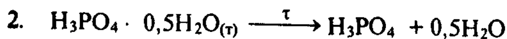
Фосфорная кислота. Белая, гигроскопичная. Плавится без разложения, в жидком состоянии склонна к переохлаждению, при умеренном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака, реагирует с типичными металлами. Образует пероксо-, изополи- и гетерополисоединения. Получение см. 315[1,3], 316[2,3], 319[1], 349[2], 350[1].

M_r = 97,99; $d_{(т)}$ = 1,834; $d_{(ж)} = 1{,}88^{(43)}$;

$t_{пл}$ = 42,35° С; $k_s = 548^{(20)}$.


1. $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O$ (150° С),


$H_3PO_4 = HPO_3 + H_2O$ (300° С, вак.).


2. $H_3PO_4 \cdot 0{,}5H_2O_{(т)} \xrightarrow{\tau} H_3PO_4 + 0{,}5H_2O$ (100 ° С, вак.).

3. H_3PO_4 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}14$,

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}21$,

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows PO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}34$.

4. $H_3PO_4 + HClO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows P(OH)_4^+ + ClO_4^-$,

$H_3PO_4 + H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows P(OH)_4^+ + HSO_4^-$.

5. H_3PO_4 (конц.) + MOH (разб.) = $MH_2PO_4 + H_2O$ (M = Na, K),
H_3PO_4 (разб.) + 2MOH (разб.) = $M_2HPO_4 + 2H_2O$,
H_3PO_4 (разб.) + 3MOH (конц.) = $M_3PO_4 + 3H_2O$.

6. H_3PO_4 (конц.) + $NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $NH_4(H_2PO_4) + H_2O$,
H_3PO_4 (конц.) + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $(NH_4)_2HPO_4 + 2H_2O$.

7. $2H_3PO_4$ (разб.) + 3Mg = $Mg_3(PO_4)_2\downarrow + 3H_2\uparrow$.

8. $3H_3PO_4$ (разб.) + 4Fe = $FeHPO_4\downarrow + Fe_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_2\uparrow$.

9. H_3PO_4 (конц.) + $Ca(OH)_2 = CaHPO_4\downarrow + 2H_2O$,
$2H_3PO_4$ (разб.) + $3Ca(OH)_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6H_2O$.

10. H_3PO_4 (разб.) + $3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3HNO_3$ (добавление $NaHCO_3$).

11. $8H_3PO_4$ (конц.) + $P_4O_{10} = 6H_4P_2O_7$ (80—100° C).

12. H_3PO_4 (безводн.) + NaCl = $NaPO_3$ + HCl + H_2O (400— 500° C),
H_3PO_4 (конц.) + $NaNO_3 = NaPO_3$ (соль Мадрелла) + $HNO_3 + H_2O$ (330° C).

13. H_3PO_4 (конц.) + $12MO_3 = H_3[PM_{12}O_{40}]_{(p)}$ (кип., в конц. HNO_3, M = Mo, W).

14. $H_3PO_4 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $H_3PO_3(O_2^{2-})$ (анод) (0° C),
$3H_3PO_3(O_2^{2-})_{(p)} = H_3PO_4 + H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O + O_2\uparrow$ (20—30° C).

331. Na_3PO_4 — ОРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду, переводит в раствор цинк и алюминий. Частично разлагается концентрированной серной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28^6, 29^7, 330^5, 332^6.

$M_r = 163{,}94$; $d = 2{,}536$; $t_{пл} = 1340°$ C; $k_v = 14{,}5^{(25)}, 68{,}0^{(80)}$.

1. $Na_3PO_4 \cdot 12H_2O = Na_3PO_4 + 12H_2O$ (200° C, вак.)

2. Na_3PO_4 (разб.) + $12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + PO_4^{3-}$,

$PO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + OH^-$; $pK_о = 1{,}66$.

3. $Na_3PO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows NaH_2PO_4 + Na_2SO_4$.

4. $2Na_3PO_4$ (конц.) + 2Al + $8H_2O = 2Na[Al(OH)_4] + 2Na_2HPO_4 + 3H_2\uparrow$ (кип.),
$2Na_3PO_4$ (конц.) + Zn + $4H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + 2Na_2HPO_4 + H_2\uparrow$ (кип.)

5. $2Na_3PO_4 + 3MCl_2 = M_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl$ (M = Ca, Sr, Ba, Ra)

6. $Na_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow$ (желт.) + $3NaNO_3$.

332. Na_2HPO_4 — ГИДРООРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается без плавления. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Реагирует с концентрированной ортофосфорной кислотой, нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 28[6], 333[4].

M_r = 141,96; d = 2,066; $t_{пл}$ = 40° С (кр.); k_s = 7,66$^{(20)}$, 92,4$^{(80)}$.

1. $2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O$ (120— 300° С).
2. $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O = Na_2HPO_4 + 12H_2O$ (95— 100° С).
3. Na_2HPO_4 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + HPO_4^{2-}$,
   $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2PO_4^- + OH^-$; pK_o = 6,79.
4. Na_2HPO_4 (конц.) + $2HCl_{(г)} = H_3PO_4 + 2NaCl\downarrow$ (0—10° С, ток HCl).
5. Na_2HPO_4 (разб.) + H_3PO_4 (конц.) = $2NaH_2PO_4$.
6. Na_2HPO_4 (разб.) + NaOH (конц.) = $Na_3PO_4 + H_2O$.
7. $2Na_2HPO_4 + NaH_2PO_4 = Na_5P_3O_{10} + 2H_2O$ (350—550° С).
8. $4Na_2HPO_4$ (разб.) + $3CaCl_2 = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaCl + 2NaH_2PO_4$,
   Na_2HPO_4 (конц.) + $CaCl_2 = CaHPO_4\downarrow + 2NaCl$.
9. $2Na_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + NaH_2PO_4$.
10. Na_2HPO_4 (насыщ.) + NH_4Cl (насыщ.) = $NaNH_4(HPO_4)\downarrow$ + NaCl (0° С),
    $NaNH_4(HPO_4) = NaPO_3$ (соль Курроля) + $NH_3^{\uparrow} + H_2O$ (700—750° С).
11. $Na_2HPO_4 + NaH(PHO_3) = Na_3(P_2HO_6) + H_2O$ (180° С).

333. NaH_2PO_4 — ДИГИДРООРТОФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион $H_2PO_4^-$ подвергается кислотному протолизу. Полностью нейтрализуется щелочами, частично — гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 28[6], 315[9], 329[2].

M_r = 119,98; d = 1,9096 (кр.); k_s = 85,2$^{(20)}$, 207,3$^{(80)}$.

1. $2NaH_2PO_4 = Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$ (160° С),
   $NaH_2PO_4 = NaPO_3$ (соль Грэма) + H_2O (220—250° С).
2. $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O = NaH_2PO_4 + 2H_2O$ (100° С, вак.).
3. NaH_2PO_4 (разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + H_2PO_4^-$,
   $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к$ = 7,21.
4. NaH_2PO_4 + NaOH (разб.) = $Na_2HPO_4 + H_2O$,
   NaH_2PO_4 + 2NaOH (конц.) = $Na_3PO_4 + 2H_2O$.
5. NaH_2PO_4 (конц.) + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) = $NaNH_4(HPO_4)\downarrow + H_2O$ (0° С).
6. $NaH_2PO_4 + Na_4P_2O_7 = Na_5P_3O_{10} + H_2O$ (выше 120° С).
7. $3NaH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 2NaNO_3 + 2H_3PO_4$.

334. K_3PO_4 — ОРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), создает сильнощелочную среду, переводит в раствор цинк и алюминий. Вступает в реакции обмеиа. Получение см. 49[5], 50[6], 335[3], 336[3].

$M_r = 212{,}26$; $d = 2{,}564$; $t_{пл} = 1640°$ C; $k_s = 98{,}5^{(20)}$, $178{,}5^{(60)}$.

1. $K_3PO_4 \cdot 7H_2O = K_3PO_4 + 7H_2O$ (250° C, вак.).
2. K_3PO_4 (разб.) $+ 18H_2O = 3[K(H_2O)_6]^+ + PO_4^{3-}$ (pH > 7, см. 331[2]).
3. $K_3PO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows KH_2PO_4 + K_2SO_4$.
4. $2K_3PO_4$ (конц.) $+ 2Al + 8H_2O = 2K[Al(OH)_4] + 2K_2HPO_4 + 3H_2\uparrow$ (кип.),
   $2K_3PO_4$ (конц.) $+ Zn + 4H_2O$ (гор.) $= K_2[Zn(OH)_4] + 2K_2HPO_4 + H_2\uparrow$.
5. $K_3PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3$.

335. K_2HPO_4 — ГИДРООРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Нейтрализуется щелочами, реагирует с хлороводородом, *орто*-фосфорной кислотой. Вступает в реакции обмена. Получение см. 49[5], 336[3].

$M_r = 174{,}17$; $d = 2{,}33$ (кр.); $k_s = 159{,}8^{(20)}$, $267{,}5^{(63)}$.

1. $2K_2HPO_4 = K_4P_2O_7 + H_2O$ (250° C).
2. $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O = K_2HPO_4 + 3H_2O$ (110—125° C, вак.).
3. $K_2HPO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + HPO_4^{2-}$ (pH > 7, см. 332[3]).
4. K_2HPO_4 (конц.) $+ 2HCl_{(г)} = H_3PO_4 + 2KCl$ (0—10° C).
5. K_2HPO_4 (разб.) $+ H_3PO_4$ (конц.) $= 2KH_2PO_4$.
6. $K_2HPO_4 + KOH$ (конц.) $= K_3PO_4 + H_2O$.
7. $2K_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3 + KH_2PO_4$.

336. KH_2PO_4 — ДИГИДРООРТОФОСФАТ КАЛИЯ

Белый, при умерениом нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион $H_2PO_4^-$ подвергается кислотному протолизу. Кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется щелочами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 49[5], 315[21], 335[5].

$M_r = 136{,}08$; $d = 2{,}338$; $t_{пл} = 252{,}6°$ C (разл.); $k_s = 22{,}6^{(20)}$, $70{,}4^{(80)}$.

1. $KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$ (выше 252,6° C).
2. $KH_2PO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + H_2PO_4^-$ (pH<7, см. 333[3]).
3. $KH_2PO_4 + KOH$ (разб.) $= K_2HPO_4 + H_2O$,
   $KH_2PO_4 + 2KOH$ (конц.) $= K_3PO_4 + 2H_2O$.
4. $KH_2PO_4 + 2K_2HPO_4 = K_5P_3O_{10} + 2H_2O$ (500—600° C).
5. $KH_2PO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3KNO_3 + 2H_3PO_4$.

337. $Ca_3(PO_4)_2$ — ОРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Витлокит. Белый, плавится без разложения. Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами. Восстанавливается углеродом при спекании. Получение см. 110^4, 112^5, 114^5, $338^{3,6}$, $339^{3,5,6}$.

$$M_r = 310,17; \quad d = 3,14; \quad t_{пл} = 1670° C, \quad рПР^{25} = 25,00.$$

1. $Ca_3(PO_4)_2 + 6HNO_3$ (конц.) $= 3Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$.
2. $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + 2CaSO_4\downarrow$.
3. $Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2\downarrow$.
4. $Ca_3(PO_4)_2 + 8C$ (кокс) $= Ca_3P_2 + 8CO$ (900— 1000° C),
   $3Ca_3(PO_4)_2 + 16Al = 3Ca_3P_2 + 8Al_2O_3$ (500° C).
5. $2Ca_3(PO_4)_2 + 10\ C$ (кокс) $+ 6SiO_2 = 6CaSiO_3 + P_4 + 10\ CO$ (1000° C).

338. $CaHPO_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Монетит, брушит (гидрат). Белый, при сильном нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде, при кипячении суспензии разлагается. Реагирует с кислотами, щелочами. Получеине см. 112^5, 330^9, 332^8.

$$M_r = 136,06; \quad d = 2,31; \quad k_s = 0,02^{(25)},\ 0,11^{(60)}.$$

1. $2CaHPO_4 = Ca_2P_2O_7 + H_2O$ (выше 900° C).
2. $CaHPO_4 \cdot 2H_2O = CaHPO_4 + 2H_2O$ (109° C),
   $2\{CaHPO_4 \cdot 2H_2O\} = Ca_2P_2O_7 + 5H_2O$ (360— 450° C).
3. $7CaHPO_4 + H_2O \xrightarrow{\tau} Ca_5(PO_4)_3OH\downarrow + 2Ca(H_2PO_4)_2\downarrow$,
   $3CaHPO_4$ (суспензия) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + H_3PO_4$ (кип.).
4. $2CaHPO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $= Ca(H_2PO_4)_2\downarrow + CaSO_4\downarrow$.
5. $CaHPO_4 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ca(NO_3)_2 + H_3PO_4$.
6. $3CaHPO_4 + 3NaOH = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + Na_3PO_4 + 3H_2O$.

339. $Ca(H_2PO_4)_2$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Мало растворяется в холодной воде. Разлагается в кипящей воде, азотной кислоте, щелочах. Получение см. $337^{2,3}$, $338^{3,4}$.

$$M_r = 234,05; \quad d = 2,22\ (кр.); \quad k_s = 1,7^{(30)}.$$

1. $Ca(H_2PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$ (150—200° C).
2. $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O = Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$ (109° C).
3. $3Ca(H_2PO_4)_2$ (суспензия) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4H_3PO_4$ (кип.).
4. $Ca(H_2PO_4)_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ca(NO_3)_2 + 2H_3PO_4$.
5. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 12NaOH = Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4Na_3PO_4 + 6H_2O$.
6. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 8NaHCO_3$ (конц.) $= Ca_3(PO_4)_2\downarrow + 4Na_2HPO_4 + 8CO_2\uparrow + 8H_2O$.
7. $Ca(H_2PO_4)_2$ (насыщ.) $+ Na_2HPO_4 = CaHPO_4\downarrow + 2NaH_2PO_4$.
8. $3Ca(H_2PO_4)_2 + 10C$ (кокс) $= Ca_3(PO_4)_2 + 10CO + P_4 + 6H_2O$ (800° C).

340. $(NH_4)_2HPO_4$ — ГИДРООРТОФОСФАТ АММОНИЯ

Белый, термически иеустойчивый, при хранении иа воздухе постепенно разлагается. Хорошо растворяется в воде. Реагирует с ортофосфорной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 275^6, 341^4.

$$M_r = 132{,}06; \quad d = 1{,}619; \quad k_s = 69^{(20)};\ 106^{(70)}.$$

1. $(NH_4)_2HPO_4 = NH_3 + NH_4(H_2PO_4)$ [70° C].
2. $(NH_4)_2HPO_4$ (разб.) $= 2NH_4^+ + HPO_4^{2-}$ (pH > 7, см. 332^3).
3. $(NH_4)_2HPO_4$ (разб.) + H_3PO_4 (конц.) $= 2NH_4(H_2PO_4)$.
4. $(NH_4)_2HPO_4 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2O$.
5. $(NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $\rightleftarrows (NH_4)_3PO_4 + H_2O$.
6. $2(NH_4)_2HPO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NH_4NO_3 + NH_4(H_2PO_4)$.

341. $NH_4(H_2PO_4)$ — ДИГИДРООРТОФОСФАТ АММОНИЯ

Белый, плавится под избыточным давлеиием. Устойчив иа воздухе, при иагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиоиу, кислотный протолиз по аниону). Кристаллогидратов ие образует. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 275^6, 330^6.

$$M_r = 115{,}03; \quad d = 1{,}803; \quad t_{пл} = 190° C\ (p);$$
$$k_s = 35{,}3^{(20)},\ 118{,}3^{(80)}.$$

1. $2NH_4(H_2PO_4) = H_2O + (NH_4)_2H_2P_2O_7$ (140° C),
   $3NH_4(H_2PO_4) = 2H_2O + (NH_4)_3H_2P_3O_{10}$ (140—170° C),
   $3NH_4(H_2PO_4) = 3NH_4PO_3 + 3H_2O$ (выше 190° C).
2. $NH_4(H_2PO_4)$ (разб.) $= NH_4^+ + H_2PO_4^-$
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,
   $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}21$.
3. $NH_4(H_2PO_4) + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3PO_4 + NH_3 \cdot H_2O + 2H_2O$.
4. $NH_4(H_2PO_4) + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= (NH_4)_2HPO_4 + H_2O$,
   $NH_4(H_2PO_4) + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\rightleftarrows (NH_4)_3PO_4 + 2H_2O$.
5. $3NH_4(H_2PO_4) + 3AgNO_3 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3 + 2H_3PO_4$.

342. $H_4P_2O_7$ — ДИФОСФОРНАЯ КИСЛОТА

Пирофосфорная кислота. Белая, аморфная или кристаллическая, весьма гигроскопичная. Плавится без разложеиия, разлагается при нагревании в вакууме. Хорошо растворяется в холодиой воде, проявляет свойства кислоты, сильной по первой ступени и слабой по остальным ступеням. Разлагается горячей водой в присутствии сильных кислот. Нейтрализуется щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 319^1, $330^{1,11}$.

$$M_r = 177{,}97; \quad t_{пл} = 61° C; \quad k_s = 709^{(23)}.$$

1. $H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O$ (300° C, вак.).
2. $H_4P_2O_7$ (разб.) + H_2O (хол.) = $H_3P_2O_7^- + H_3O^+$,

$H_3P_2O_7^- + H_2O \rightleftarrows H_2P_2O_7^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1,49$,

$H_2P_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 5,77$,

$HP_2O_7^{3-} + H_2O \rightleftarrows P_2O_7^{4-} + H_3O^+$; $pK_к = 8,22$.
3. $H_4P_2O_7 + H_2O = 2H_3PO_4$ (кип., в присутствии HNO_3).
4. $H_4P_2O_7$ + 4NaOH (20%-й) = $Na_4P_2O_7 + 4H_2O$,
   $H_4P_2O_7$ + 2NaOH (разб.) = $Na_2H_2P_2O_7 + 2H_2O$.
5. $H_4P_2O_7 + 2NH_{3(г)} = (NH_4)_2H_2P_2O_7\downarrow$ (0—5° C, в этаноле),

$(NH_4)_2H_2P_2O_7$ (суспензия) + $2NH_{3(г)} \xrightarrow{\tau} (NH_4)_4P_2O_7\downarrow$

(до 10° C, в этаноле).
6. $H_4P_2O_7$ (разб.) + $4AgNO_3 = Ag_4P_2O_7\downarrow$ (бел.) + $4HNO_3$.
7. $H_4P_2O_{7(т)} + H_2O_2$ (конц.) $= H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O$,

$H_4P_2O_6(O_2^{2-}) + H_2O \rightleftarrows H_3PO_4 + H_3PO_3(O_2^{2-})$ [0° C, разбавление].

343. $Na_4P_2O_7$ — ДИФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, термически устойчивый. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Реагирует с горячей водой, кислотами. Вступает в реакции обмена. Образует изополисоединения. Получение см. 332[1], 342[4], 344[5].

$M_r = 265,90$; $d = 2,373$; $t_{пл} = 985°$ C; $k_s = 5,50^{(20)}, 54,2^{(82)}$.

1. $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O = Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ (100° C, вак.).
2. $Na_4P_2O_7$ (разб.) + $16H_2O$ (хол.) = $4[Na(H_2O)_4]^+ + P_2O_7^{4-}$,

$P_2O_7^{4-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + OH^-$; $pK_о = 5,78$.
3. $Na_4P_2O_7 + H_2O$ (гор.) = $2Na_2HPO_4$.
4. $Na_4P_2O_7 + H_2O + 2HNO_3$ (разб.) = $2NaH_2PO_4 + 2NaNO_3$ (кип.).
5. $Na_4P_2O_7$ (насыщ.) + $2CH_3COOH$ (конц.) = $Na_2H_2P_2O_7 + 2Na(CH_3COO)$

[0—10° C].
6. $Na_4P_2O_7 + 2M(NO_3)_2 = M_2P_2O_7\downarrow + 4NaNO_3$ (M = Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Pb).

344. $Na_2H_2P_2O_7$ — ДИГИДРОДИФОСФАТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде, анион $H_2P_2O_7^{2-}$ подвергается кислотному протолизу. Разлагается горячей водой, нейтрализуется щелочами. Получение см. 333[1], 342[4], 343[5].

$M_r = 221,94$; $d = 1,862$; $k_s = 4,6^{(0)}, 23,5^{(40)}$.

1. $Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{\tau} 2NaPO_3$ (соль Грэма) + H_2O (220— 250° C),

$3Na_2H_2P_2O_7 \xrightarrow{\tau} 2Na_3P_3O_9 + 3H_2O$ (650° C).

2. $Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2H_2P_2O_7$ (насыщ.) + $6H_2O$ (комн.),

$Na_2H_2P_2O_7 \cdot 6H_2O = Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$ (80° C, вак.).

3. $Na_2H_2P_2O_7$ (разб.) + $8H_2O$ (хол.) = $2[Na(H_2O)_4]^+ + H_2P_2O_7^{2-}$,

$H_2P_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows HP_2O_7^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}77$.

4. $Na_2H_2P_2O_7 + H_2O$ (гор.) = $2NaH_2PO_4$.

5. $Na_2H_2P_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) = $Na_4P_2O_7 + 2H_2O$.

345. $Na_5P_3O_{10}$ — ДЕКАОКСОТРИФОСФАТ(V) НАТРИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается горячей водой, кислотами. Получение см. 329[3, 5], 332[7].

$M_r = 367{,}86$; $d = 2{,}52 \div 2{,}59$; $t_{пл} = 692°$ C (разл.);

$k_s = 16{,}3^{(10)}$.

1. $Na_5P_3O_{10} = Na_4P_2O_7 + NaPO_3$ (выше 692° C).

2. $Na_5P_3O_{10} \cdot 6H_2O = Na_5P_3O_{10} + 6H_2O$ (120° C).

3. $Na_5P_3O_{10}$ (разб.) + $20H_2O$ (хол.) = $5[Na(H_2O)_4]^+ + P_3O_{10}^{5-}$,

$P_3O_{10}^{5-} + H_2O \rightleftarrows HP_3O_{10}^{4-} + OH^-$; $pK_о = 5{,}00$,

$HP_3O_{10}^{4-} + H_2O \rightleftarrows H_2P_3O_{10}^{3-} + OH^-$; $pK_о = 7{,}00$,

$H_2P_3O_{10}^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_3P_3O_{10}^{2-} + OH^-$; $pK_о = 11{,}00$.

4. $Na_5P_3O_{10}$ (разб.) + H_2O (гор.) = $Na_4P_2O_7 + NaH_2PO_4$.

5. $Na_5P_3O_{10} + 2HNO_3$ (разб.) + $2H_2O = 3NaH_2PO_4 + 2NaNO_3$ (кип.).

346. PF_3 — ТРИФТОРИД ФОСФОРА

Бесцветный газ, устойчив на воздухе. Медленно гидролизуется водой, реагирует со щелочами, галогенами, кислородом, никелем. Не реагирует с диоксидом кремния. Получение см. 315[10], 347[1], 348[6].

$M_r = 87{,}97$; $\rho = 4{,}193$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -151{,}5°$ C;

$t_{кип} = -101{,}8°$ C.

1. $PF_3 + 3H_2O \xrightarrow{\tau} H_2(PHO_3) + 3HF$ (в атмосфере N_2).

2. $PF_3 + 5NaOH$(конц.) = $Na_2(PHO_3) + 3NaF + 2H_2O$.

3. $2PF_3 + O_2 = 2POF_3$ (50—60° C).

4. $PF_3 + Cl_2 = PCl_2F_3$ (40—50° C),

$2PCl_2F_{3(ж)} \xrightarrow{\tau,\ от\ 0°\ C\ до\ -140°} (PCl_4^+)[PF_6^-]_т$,

$2PCl_2F_3 + 7KOH$(конц., хол.) = $K[PF_6]\downarrow + K_2HPO_4 + 4KCl + 3H_2O$.

5. $4PF_3 + Ni = [Ni(PF_3)_4]_{(ж)}$ (30—50° C, p).

347. PF_5 — ПЕНТАФТОРИД ФОСФОРА

Бесцветный газ, кипит без разложения, при сильном нагревании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фтороводородом, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Получеиие см. 315[10], 349[9, 10].

M_r = 125,96; ρ = 5,805 г/л (н. у.); $t_{пл}$ = – 93,75° С;

$t_{кип}$ = – 84,55° С.

1. $PF_5 = PF_3 + F_2$ (выше 400° С).
2. $PF_5 + H_2O$(влага) $= POF_3 + 2HF$,
   $PF_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HF$.
3. $PF_5 + 8NaOH$(конц.) $= Na_3PO_4 + 5NaF + 4H_2O$.
4. $2PF_5 + SiO_2 = 2POF_3 + SiF_4$ (400° С).
5. $PF_5 + HF = H[PF_6]$ (– 20° С, в жидк. SO_2).
6. $PF_5 + MF = M[PF_6]$ (при нагревании, M = Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag).
7. $PF_5 + 3SbF_{5(ж)} = (PF_4^+)[Sb_3F_{16}^-]$.

348. PCl_3 — ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветиая жидкость, низкокипящая, летучая, неустойчива во влажном воздухе («дымит»). Хорошо растворяет белый фосфор. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Окисляется кислородом, галогенами, серой. Восстанавливается водородом. Получение см. 315[11, 17], 349[1, 4].

M_r = 137,33; $d = 1,5567^{(20)}$; $t_{пл}$ = – 90,34° С;

$t_{кип}$ = + 75,3° С.

1. $PCl_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HCl$ (комн., в воде; 0° С, в жидк. CCl_4).
2. $PCl_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2(PHO_3) + 3NaCl + 2H_2O$.
3. $2PCl_3 + H_2 \xrightarrow{\text{электрич. разряд}} P_2Cl_4 + 2HCl$.
4. $2PCl_3 + O_2 = 2PCl_3O$ (50—60° С).
5. $PCl_{3(ж)} + Cl_2 = PCl_5$ (комн., *p*).
6. $PCl_{3(ж)} + 3HF = PF_3 + 3HCl$ (50—60° С),
   $2PCl_{3(ж)} + 3ZnF_2 = 2PF_3 + 3ZnCl_2$ (комн.).
7. $PCl_3 + S = PSCl_3$ (160° С, *p*, кат. $AlCl_3$).
8. $3PCl_{3(ж)} + KClO_3 = 3PCl_3O + KCl$ (комн.).
9. $4PCl_{3(ж)} + [Ni(CO)_4] = [Ni(PCl_3)_4] + 4CO\uparrow$.

349. PCl_5 — ПЕНТАХЛОРИД ФОСФОРА

Белый (с желто-зеленым оттенком из-за частичного разложения), гигроскопичный, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии имеет состав P_2Cl_{10} и строение $(PCl_4^+)[PCl_6]^-$. Весьма реакционноспособный; гидролизуется водой, реагирует со щелочами, галогенидами металлов и неметаллов, фосфором, аммиаком. Получение см. 315[11], 348[5], 356[5].

M_r = 208,24; d = 2,11; $t_{пл}$ = 166,8° С (*p*).

1. $PCl_5 \underset{\text{до } 100° C}{\overset{160-300° C}{\rightleftarrows}} PCl_3 + Cl_2$.
2. $PCl_5 + H_2O$(влага) $= PCl_3O + 2HCl$,
   $PCl_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HCl$.
3. $PCl_5 + 8NaOH$(разб.) $= Na_3PO_4 + 5NaCl + 4H_2O$.
4. $6PCl_5 + P_4 = 10PCl_3$ (75—100° C).
5. $PCl_5 + SO_2 = PCl_3O + SCl_2O$ (50—60° C),
   $2PCl_5 + CaSO_3 = 2PCl_3O + CaCl_2 + SCl_2O$ (50—60° C).
6. $PCl_5 + H_2SO_4$(безводн.) $= PCl_3O + HCl + HSO_3Cl$.
7. $3PCl_5 + 2B(OH)_3 = 3PCl_3O + 6HCl + B_2O_3$ (150° C)
8. $PCl_5 + 6MF = M[PF_6] + 5MCl$ (175—230° C, $M = Na^+, K^+, NH_4^+$).
9. $2PCl_5 + 5CaF_2 = 2PF_5 + 5CaCl_2$ (300—400° C).
10. $3PCl_5 + 5AsF_{3(ж)} = 3PF_5 + 5AsCl_3$ (комн.).
11. $2PCl_5 + 2AsF_3 = (PCl_4^+)[PF_6]\downarrow + 2AsCl_3$ (0° C, в жидк. $AsCl_3$).
12. $PCl_5 + NbCl_{5(ж)} = (PCl_4^+)[NbCl_6]$ (210—230° C).
13. $PCl_5 + 8NH_{3(ж)} = PN(NH_2)_2 + 5NH_4Cl$ (– 40° C),
    $PN(NH_2)_2 = PN(NH)$(фосфам) $+ NH_3$ (125° C, вак.).
14. $PCl_{5(ж)} = PCl_4^+ + [PCl_6]^-$.

350. PCl_3O — ОКСИД-ТРИХЛОРИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, низкокипящая, термически устойчивая. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фтороводородом, аммиаком. Апротонный растворитель, умеренно растворяет хлориды металлов и аммония. Получение см. 319[7, 8], 348[4, 8], 349[5, 7].

$M_r = 153,33$; $d = 1,645^{(20)}$; $t_{пл} = 1,25°$ C,

$t_{кип} = 105,8°$ C.

1. $PCl_3O + 3H_2O = H_3PO_4 + 3HCl$.
2. $PCl_3O + 6NaOH$(разб.) $= Na_3PO_4 + 3NaCl + 3H_2O$.
3. $PCl_3O + 3HF = POF_3 + 3HCl$ (65° C, кат. $SbCl_5$).
4. $PCl_3O + 3LiI = PI_3O + 3LiCl\downarrow$ (комн., в жидк. CS_2).
5. $PCl_3O + 6NH_{3(г)} = P(NH_2)_3O\downarrow + 3NH_4Cl$ (– 15° C, в $CHCl_3$).

351. PBr_3 — ТРИБРОМИД ФОСФОРА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, неустойчива во влажном воздухе («дымит»). Хорошо растворяет белый фосфор. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кислородом, бромом. Получение см. 315[12], 352[1, 4].

$M_r = 270,69$; $d = 2,852^{(15)}$; $t_{пл} = -41,5°$ C; $t_{кип} = +173,3°$ C.

1. $PBr_3 + 3H_2O$(хол.) $= H_2(PHO_3) + 3HBr$ (в атмосфере N_2).
2. $2PBr_3 + 10NaOH$(разб.) $= 2Na_2(PHO_3) + 6NaBr + 5H_2O$.

3. $2PBr_3 + O_2 = 2PBr_3O$ (70—90° C).
4. $PBr_{3(ж)} + Br_2 = PBr_5$ (100—150° C).

352. PBr_5 — ПЕНТАБРОМИД ФОСФОРА

Желто-оранжевый, при слабом нагревании плавится и разлагается. Известен красный изомер с ионным строением $(PBr_4^+)Br^-$. Растворяется в тетрахлориде углерода, сероуглероде. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстанавливается фосфором. Получение см. 315[12], 351[4].

$$M_r = 430{,}49; \quad d = 3{,}57; \quad t_{пл} \approx t_{кип} = 106° \text{ С(разл.)}.$$

1. $PBr_5 = PBr_3 + Br_2$ (выше 106° С).
2. $PBr_5 + H_2O$(влага) $= PBr_3O + 2HBr$,
   $PBr_5 + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HBr$.
3. $PBr_5 + 8NaOH$(разб.) $= Na_3PO_4 + 5NaBr + 4H_2O$.
4. $3PBr_5 + 2P$(красн.) $= 5PBr_3$ (в жидк. CS_2).

353. PI_3 — ТРИИОДИД ФОСФОРА

Ярко-красный, низкоплавкий, термически неустойчивый. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, фосфором. Окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 315[13].

$$M_r = 411{,}69; \quad d = 4{,}18; \quad t_{пл} = 61{,}0° \text{ С}.$$

1. $2PI_3 = P_2I_4 + I_2$ (100—120° С),
   $2PI_3 = 2P$(красн.) $+ 3I_2$ (выше 200° С).
2. $PI_3 + 3H_2O = H_2(PHO_3) + 3HI$ (в атмосфере N_2).
3. $PI_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2(PHO_3) + 3NaI + 2H_2O$.
4. $2PI_3 + O_2 = 2PI_3O$(фиол.) [40—50° С, кат. Pt].
5. $2PI_3 + 3P_4 + 24H_2O$(по каплям) $= 6PH_4I + 8H_3PO_4$ (30—40° С).

354. P_4S_3 — ТРИСУЛЬФИД ТЕТРАФОСФОРА

Желто-зеленый, очень твердый, плавится и кипит без разложения, при прокаливании разлагается. Устойчив на воздухе. Не реагирует с холодной водой, разбавленными кислотами. Реагирует с концентрированной азотной кислотой, щелочами, кислородом, серой. Получение см. 315[14].

$$M_r = 220{,}09; \quad d = 2{,}03; \quad t_{пл} = 172{,}5° \text{ С}; \quad t_{кип} = 407{,}5° \text{ С}.$$

1. $P_4S_3 = 4P$(красн.) $+ 3S$ (выше 700° С).
2. $P_4S_3 \xrightarrow[-H_2S]{H_2O\text{ (гор.)}} H_3PO_4,\ H_2(PHO_3),\ H(PH_2O_2)$.
3. $P_4S_3 + 38HNO_3$(конц., гор.) $= 4H_3PO_4 + 3H_2SO_4 + 38NO_2 + 10H_2O$.
4. $P_4S_3 \xrightarrow[-Na_2S,\ -H_2O]{NaOH\text{(конц.)}} Na_3PO_4,\ Na_2(PHO_3),\ Na(PH_2O_2)$.

5. $P_4S_3 + 3O_{2(г)} \xrightarrow{\text{быстро}} P_4O_6\downarrow + 3S\downarrow$ (комн., в бензоле),
$P_4S_3 + 8O_2 = P_4O_{10} + 3SO_2$ (100—300° С).
6. $P_4S_3 + 2S = P_4S_5$ (комн., на свету, в жидк. CS_2, кат. I_2),
$2P_4S_5 \rightleftarrows P_4S_3 + P_4S_7$ (выше 530° С).

355. P_4S_{10} — ДЕКАСУЛЬФИД ТЕТРАФОСФОРА

Темно-желтый, плавится без разложения, при кипении разлагается до P_2S_5. Гидролизуется водой, реагирует с азотной кислотой, щелочами, кислородом, аммиаком. Образует тиокомплексы. Получение см. 315[14].

$M_r = 444{,}56$; $d = 2{,}09$; $t_{пл} = 288°$ С; $t_{кип} = 514°$ С (разл.).

1. $P_4S_{10} + 16H_2O = 4H_3PO_4 + 10H_2S$.
2. $P_4S_{10} + 80HNO_3$(конц.) $= 4H_3PO_4 + 10H_2SO_4 + 80NO_2 + 24H_2O$ (кип.).
3. $P_4S_{10} + 24NaOH$(конц.) $= 4Na_3PO_3S + 6Na_2S + 12H_2O$ (70° С),
$Na_3PO_3S + H_2O = Na_3PO_4 + H_2S\uparrow$ (кип.).
4. $P_4S_{10} + 16NaOH$(конц.) $= 4Na_3PO_2S_2 + 2Na_2S + 8H_2O$ (50° С),
$P_4S_{10} + 10NaOH$(конц.) $+ 2NaHS$(конц.) $= 4Na_3POS_3 + 6H_2O$ (до 10° С).
5. $P_4S_{10} + 6Na_2S$(насыщ., гор.) $= 4Na_3[PS_4]$.
6. $P_4S_{10} + 15O_2 = P_4O_{10} + 10SO_2$ (300° С).
7. $P_4S_{10} + 6PCl_5 = 10PSCl_3$ (150—200° С, p).
8. $P_4S_{10} \xrightarrow[-H_2S,\ -S,\ -H_2]{NH_3,\ \tau} P_3N_5$ (230—600° С, в токе NH_3).

356. P_3N_5 — ПЕНТАНИТРИД ТРИФОСФОРА

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Реакционнопассивный, не разлагается кислотами (кроме концентрированной азотной кислоты), щелочами, гидратом аммиака. В жестких условиях реагирует с водой, кислородом, хлором, водородом. Получение см. 355[8].

$M_r = 162{,}96$; $d = 2{,}51$.

1. $P_3N_5 = 3PN + N_2$ (700—760° С).
2. $P_3N_5 + 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5NH_3$ (выше 180° С, p).
3. $P_3N_5 + 5HNO_3$(конц.) $+ 12H_2O = 3H_3PO_4 + 5NH_4NO_3$ (кип.).
4. $4P_3N_5 + 15O_2 = 3P_4O_{10} + 10N_2$ (600° С).
5. $2P_3N_5 + 15Cl_2 = 6PCl_5 + 5N_2$ (100° С).
6. $4P_3N_5 + 30H_2 = 3P_4 + 20NH_3$ (300° С).

357. $H[PF_6]$ — ГЕКСАФТОРОФОСФАТ(V) ВОДОРОДА

Белый (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, сильная кислота; анион в кислотной среде неустойчив. Нейтрализуется щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 319[5], 347[5].

$M_r = 145,97$; $t_{пл} = 32°$ C (кр.).

1. $H[PF_6] \cdot 6H_2O = 3HF + POF_3 + 5H_2O$ (150—200° C).
2. $H[PF_6]$(разб.) + H_2O(хол.) = $[PF_6]^- + H_3O^+$,
   $[PF_6]^- + 2H_2O \rightleftarrows [PO_2F_2]^- + 4HF$.
3. $2H[PF_6] + 5H_2O$(гор.) = $H[PO_2F_2] + H_2[PO_3F] + 9HF$ (в конц. HNO_3).
4. $H[PF_6]$ + NaOH(разб.) = $Na[PF_6] + H_2O$,
   $H[PF_6] + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) = $NH_4[PF_6] + H_2O$.

358. $Na[PF_6]$ — ГЕКСАФТОРОФОСФАТ(V) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Хорошо растворяется в воде (изменение состава аниона). Разлагается горячей водой, концентрированными кислотами. Реагирует со щелочами и диоксидом кремния при нагревании. Получение см. 347[6], 349[8], 357[4].

$M_r = 167,95$; $d = 2,51$.

1. $Na[PF_6] = NaF + PF_3 + F_2$ (500—600° C).
2. $Na[PF_6] \cdot H_2O = Na[PF_6] + H_2O$ (80° C, вак.),
   $Na[PF_6] \cdot H_2O = NaF + POF_3 + 2HF$ (200° C).
3. $Na[PF_6]$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + [PF_6]^-$ (см. 357[2]).
4. $Na[PF_6] + 2H_2O$(гор.) = $Na[PO_2F_2] + 4HF$.
5. $2Na[PF_6] + 5H_2O$(гор.) + $2HNO_3$(конц.) = $H[PO_2F_2] + 9HF + 2NaNO_3$.
6. $Na[PF_6] + 8NaOH = 6NaF + Na_3PO_4 + 4H_2O$ (350—400° C).
7. $2Na[PF_6] + 3SiO_2 = 2NaPO_3 + 3SiF_4$ (выше 650° C).

МЫШЬЯК

359. As — МЫШЬЯК

Неметалл. Существует в трех формах. Серый мышьяк α-As — устойчивая форма существования, относительно твердый, хрупкий. Черный мышьяк β-As — аморфный, хрупкий. Желтый мышьяк γ-As (состоит из молекул As_4) — метастабильный, мягкий (как воск), легко растворим в сероуглероде, по свойствам напоминает белый фосфор (химическая активность выше, чем у α-As и β-As). При нагревании возгоняется, плавится под избыточным давлением. Перегоняется с водяным паром. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами. Переводится в раствор действием концентрированной азотной кислоты, «царской водки», щелочей, типичных окислителей. Реагирует с кислородом, галогенами, серой, металлами. Все соединения мышьяка чрезвычайно ядовиты. Получение см. 361[16], 363[7], 368[4].

$M_r = 74,922$; $d = 5,727(\alpha), 4,9(\beta), 2,03(\gamma)$;
$t_{пл} = 817°$ C (*p*).

1. $2As + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= As_2O_3\downarrow + 3SO_2 + 3H_2O$.
2. $2As + 6H_2S_2O_7$(олеум) $= 2As(HSO_4)_3 + 3H_2SO_4 + 3SO_2\uparrow$.
3. $As + 5HNO_3$(конц.) $= H_3AsO_4 + 5NO_2 + H_2O$,
   $As + 3HCl$(конц.) $+ HNO_3$(конц.) $= AsCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2As + 2NaOH$(20%-й) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2NaAsO_2 + 3H_2\uparrow$ (кип.).
   $2As + 6KOH$(20%-й, хол.) $\xrightarrow{\tau} 2K_3AsO_3 + 3H_2\uparrow$.
5. $2As + 3O_2 = 2As_2O_3$ (сгорание на воздухе).
6. $2As + 5F_2 = 2AsF_5$ (комн., сгорание во фторе).
7. $2As + 3Cl_2 = 2AsCl_3$ (20—30° С, сгорание в хлоре),
   $2As + 5Cl_2 + 8H_2O \xrightarrow{\tau} 2H_3AsO_4 + 10HCl$.
8. $2As + 3E_2 = 2AsE_3$ (50—80° С, E = Br; кип., в жидк. CS_2, E = I).
9. $As \xrightarrow{S} As_2S_3, As_2S_5, As_4S_4$ (500—600° С, в атмосфере N_2).
10. $As + 3M = M_3As$ (нагревание; M = Li, Na, K),
    $M_3As + 3H_2O = AsH_3\uparrow + 3MOH$.
11. $2As + 3M = M_3As_2$ (нагревание; M = Mg, Ca, Cu),
    $2As + M = MAs_2$ (нагревание; M = Ca, Zn, Fe).
12. $2As + 3Zn = Zn_3As_2$ (400—450° С),
    $Zn_3As_2 + 3H_2SO_4$(разб.) $= 3ZnSO_4 + 2AsH_3\uparrow$.
13. $As + M = MAs$ (нагревание; M = Al, Ga, In, La),
    $MAs + 3H_2O = AsH_3\uparrow + M(OH)_3\downarrow$.
14. $As + 3Na + 3NH_4Br = AsH_3\uparrow + 3NaBr + 3NH_3$ (– 40° С, в жидк. NH_3).
15. $2As + 6NaOH$(разб.) $+ 5NaClO = 2Na_3AsO_4 + 5NaCl + 3H_2O$,
    $2As + 6NaOH$(разб.) $+ 5H_2O_2$(конц.) $= 2Na_3AsO_4 + 8H_2O$.
16. $2As + 2BrF_5 = 2AsF_5 + Br_2$ (100—200° С).
17. $\beta\text{-}As_{(т)} \longrightarrow \alpha\text{-}As_{(т)}$ (270° С),
    $\gamma\text{-}As_{(т)} \longrightarrow \alpha\text{-}As_{(т)}$ (358° С или медленно на свету).
18. $8(\alpha\text{-}As)_{(т)} \xrightarrow{613—800° C} 2As_{4(г)} \xrightarrow{800—1700° C} As_{4(г)} + 2As_{2(г)}$.

360. AsH_3 — АРСИН

Мышьяковистый водород. Бесцветный газ, термически неустойчивый, при нагревании разлагается и покрывает холодную поверхность стекла черной пленкой мышьяка («мышьяковое зеркало»). Плохо растворяется в воде и не реагирует с ней. На холоду образует твердый клатрат $8AsH_3 \cdot 46H_2O$. Хорошо растворяется в сероуглероде. Очень сильный восстановитель; легко загорается на воздухе, реагирует с кислотами, типичными окислителями. Получение см. 359[12, 14], 361[17], 365[9], 368[6].

$M_r = 77{,}95$; $d_{(ж)} = 1{,}621^{(-63)}$; $\rho = 3{,}5023$ г/л (н.у.);
$t_{пл} = -116{,}92°$ С; $t_{кип} = -62{,}47°$ С; $\nu_s = 20^{(20)}$.

1. $2AsH_3 = 2As + 3H_2$ (до 300° С).
2. $AsH_3 + 3HCl$(конц.) $= AsCl_3 + 3H_2\uparrow$.

3. $AsH_3 + 2H_2SO_4$(конц., хол.) = $AsSO_4(OH) + S\downarrow + 3H_2O$,
$AsH_3 + 8HNO_3$(конц.) = $H_3AsO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $2AsH_3 + 3O_2 = As_2O_3 + 3H_2O$ (сгораиие на воздухе).
5. $AsH_3 + 3I_2 = AsI_3 + 3HI$ (комн.).
6. $AsH_3 + 3NaOH$(разб.) + $4NaClO = Na_3AsO_4 + 4NaCl + 3H_2O$.
7. $AsH_3 + 3NaOH$(разб.) + $4H_2O_2$(конц.) = $Na_3AsO_4 + 7H_2O$.
8. $2AsH_3 + 3MSO_4$(конц.) + $6NaHCO_3 = M_3As_2\downarrow + 3Na_2SO_4 + 6CO_2\uparrow + 6H_2O$ (M = Cu, Zn).
9. $2AsH_3 + 3HgCl_2 = Hg_3As_2\downarrow$(черн.) + $6HCl$ (кип., в разб. HCl).
10. $2AsH_3 + 3H_2O + 12AgNO_3 = As_2O_3\downarrow + 12Ag\downarrow + 12HNO_3$.

361. As_2O_3 — ТРИОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый (тривиальное название — «белый мышьяк»), гигроскопичный, низкоплавкий, легко сублимируется. Существует в двух полиморфных модификациях: α-As_2O_3 (моноклиниая, клаудетит) и β-As_2O_3 (кубическая, в узлах кристаллической решетки находятся молекулы As_4O_6; арсенолит). При быстром охлаждении расплава образуется аморфиая (стеклообразная) форма. Плохо реагирует с холодной водой, в растворе образуются слабые кислоты — $HAsO_2$ (метамышьяковистая) и H_3AsO_3 (ортомышьяковистая). Проявляет кислотные свойства в реакциях со щелочами. Легко галогенируется. Обладает окислительно-восстановительными свойствами. Получение см. 359^5, 365^7, 368^1, 371^3.

$M_r = 197,84$; $d = 4,15(\alpha), 3,74(\beta)$;
$t_{пл} = 314°$ C (α), 278° C (β); $t_{кип} = 461°$ C;
$k_s(\beta) = 1,85^{(20)}, 6,16^{(80)}$.

1. $As_2O_{3(т)} + H_2O$(хол.) $\rightleftarrows$ $2HAsO_2$(насыщ.),
   а) $HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows AsO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 9,22$,
   $HAsO_2 + 5H_2O \rightleftarrows [As(H_2O)_4(OH)_2]^+$(?) $+OH^-$; $pK_о = 14,30$;
   б) $HAsO_2 + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3$ (идет в малой степени).
2. $As_2O_{3(т)} + 3H_2O$(гор.) $\rightleftarrows$ $2H_3AsO_3$(насыщ.),
   $H_3AsO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 9,23$,
   $H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12,13$,
   $HAsO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows AsO_3^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 13,41$.
3. $As_2O_3 + 3HCl$(разб.) $\rightleftarrows$ $H_3AsO_3 + AsCl_3$,
   $As_2O_3 + 6HCl$(конц.) = $2AsCl_3 + 3H_2O$.
4. $As_2O_3 + 6HE_{(г)} = 2AsE_3 + 3H_2O$ (140—200° C; E = F, Cl).
5. $As_2O_3 + 4HNO_3$(конц.) + $H_2O = 2H_3AsO_4 + 4NO_2$ (кип.).
6. $As_2O_3 + 2NaOH$ (разб.) = $2NaAsO_2 + H_2O$,
   $As_2O_3 + 6NaOH$(конц.) = $2Na_3AsO_3 + 3H_2O$ (примесь Na_2HAsO_3).

7. $As_2O_3 + Na_2CO_3$(конц., гор.) = $2NaAsO_2 + CO_2\uparrow$.

8. $As_2O_3 + 4HSO_3F = AsF_3 + SO_3 + HF + As(HSO_4)_3$ (55—65° С).

9. $As_2O_3 + 6HI$(конц.) = $2AsI_3\downarrow + 3H_2O$ (комн.).

10. $As_2O_3 + 3H_2S$(насыщ.) = $As_2S_3\downarrow + 3H_2O$ (в конц. HCl).

11. $2As_2O_3 + 9S = 2As_2S_3 + 3SO_2$ (300° С).

12. $As_2O_3 + 5H_2O + 2E_2 = 2H_3AsO_4 + 4HE$ (кип.; E = Cl, Br, I).

13. $5As_2O_3 + 6H_2SO_4$(разб.) + $4KMnO_4 + 9H_2O = 10H_3AsO_4 + 2K_2SO_4 + 4MnSO_4$.

14. $As_2O_3 + 6NaOH + 2NaNO_3 = 2Na_3AsO_4 + 2NaNO_2 + 3H_2O$ (400—500° С).

15. $As_2O_3 + 3H(PH_2O_2) = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3)$ [в разб. HCl],
$As_2O_3 + 9HCl$(конц.) + $3H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 3H_2O$.

16. $As_2O_3 + 3C$(кокс) = $2As + 3CO$ (700° С, примесь CO_2),
$As_2O_3 + 3KCN = 2As + 3KOCN$ (600—650° С).

17. $As_2O_3 + 12H^0$ (Zn, разб. HCl или конц. NaOH) = $2AsH_3\uparrow + 3H_2O$.

18. $As_2O_3 + 5H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow$ (катод) + $2H_3AsO_4$(анод).

362. As_2O_5 — ПЕНТАОКСИД ДИМЫШЬЯКА

Белый, разлагается при нагревании. Существует в аморфном (стеклообразном) и кристаллическом состояниях. Реагирует с водой. Гидрат $As_2O_5 \cdot 1,67H_2O$ имеет строение $(H_5As_3O_{10})_n$. Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами. Восстанавливается углеродом при нагревании. Получение см. 363[1].

$M_r = 229,84$; $d = 4,32$, 4,086(аморфн.); $k_s = 65,8^{(20)}$, $75,1^{(80)}$.

1. $As_2O_5 = As_2O_3 + O_2$ (выше 315° С).

2. $As_2O_5 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2(H_3AsO_4 \cdot 0,5H_2O)\downarrow \rightleftarrows 2H_3AsO_4$(насыщ.) + H_2O (20° С),
$As_2O_5 + 3H_2O = As_2O_5 \cdot 1,67H_2O\downarrow + 1,33H_2O \rightleftarrows 2H_3AsO_4$(насыщ.) [80° С].

3. $As_2O_5 + 6NaOH$(конц.) = $2Na_3AsO_4 + 3H_2O$.

4. $2As_2O_5 + 5C$(кокс) = $4As + 5CO_2$ (400—500° С).

5. $As_2O_5 + 5H_2S_{(г)} = As_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 5H_2O$ (30—50° С, в конц. HCl).

363. H_3AsO_4 — МЫШЬЯКОВАЯ КИСЛОТА

Белое твердое вещество (в виде кристаллогидрата), в свободном (от воды) виде не выделено. При нагревании разлагается. Существует в растворе, слабая кислота, при выпаривании переходит в полимерную форму $(H_5As_3O_{10})_n$. Хорошо растворяется в воде. Нейтрализуется (не полностью) разбавленными щелочами. Очень слабый окислитель. Получение см. 359[3, 7], 360[3], 361[5, 12], 362[2], 368[2].

$M_r = 141,94$; $d = 2,0 \div 2,5$ (кр.); $t_{пл} = 35,5$° С (кр.);
$k_s = 96,1^{(20)}$, $112,7^{(80)}$.

1. $2(H_3AsO_4 \cdot 0,5H_2O)_{(т)} = As_2O_5 + 4H_2O$ (250—280° С).

2. $3nH_3AsO_4$(конц.) = $(H_5As_3O_{10})_n\downarrow + 2nH_2O$ (100° С, выпаривание),
H_3AsO_4(насыщ.) + $2H_2O = H_7AsO_6\downarrow$(возможно $H[As(OH)_6]$) [– 30° С].

3. H_3AsO_4(разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_2AsO_4^- + H_3O^+$; $pK_к = 2,26$,

$H_2AsO_4^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6,97$,

$HAsO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows AsO_4^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 11,52$.

4. H_3AsO_4 + NaOH(разб.) = $NaH_2AsO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (на холоду),
H_3AsO_4 + 2NaOH(разб.) = $Na_2HAsO_4 + 2H_2O$ (50—60° С).

5. $2H_3AsO_4 + 5H_2S_{(г)} = As_2S_5\downarrow + 8H_2O$ (0° С, в конц. HCl).

6. H_3AsO_4(конц.) + $3NH_{3(г)} + 3H_2O = (NH_4)_3AsO_4 \cdot 3H_2O\downarrow$ (комн.).

7. $H_3AsO_4 + MgCl_2 + 3NH_{3(г)} = MgNH_4AsO_4\downarrow + 2NH_4Cl$,
$4MgNH_4AsO_4$ + 5C(графит) = $4As + 5CO_2\uparrow + 4NH_3 + 4MgO + 2H_2O$
(700° С, вак.).

8. $2H_3AsO_4$(гор.) + $2SO_{2(г)} = As_2O_3\downarrow + 2H_2SO_4 + H_2O$ (кип.).

9. $2H_3AsO_4$(хол.) + 4HI(конц.) = $As_2O_3\downarrow + 2I_2 + 5H_2O$.

10. $H_3AsO_4 + 12MoO_3 + 3KNO_3 = K_3[AsMo_{12}O_{40}]\downarrow$(желт.) + $3HNO_3$
(60—70° С).

364. $NaAsO_2$ — МЕТААРСЕНИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Чувствителен к O_2 воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону с частичным изменением состава). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, реагирует со щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 359^4, $361^{6,7}$.

$M_r = 129,91$; $d = 1,87$; $k_s = 156^{(25)}$.

1. $5NaAsO_2 = Na_3AsO_4 + 2NaAsO_3 + 2As$ (300—550° С).

2. $NaAsO_2$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + AsO_2^-$,

а) $AsO_2^- + H_2O \rightleftarrows HAsO_2 + OH^-$; $pK_о = 4,78$;

б) $AsO_2^- + 2H_2O \rightleftarrows H_2AsO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_3AsO_3 + OH^-$.

3. $NaAsO_2 + H_2O$(гор.) = NaH_2AsO_3.

4. $2NaAsO_2$ + 2HCl(разб.) = $2NaCl + As_2O_3\downarrow + H_2O$,
$NaAsO_2$ + 4HCl(конц.) = $NaCl + AsCl_3 + 2H_2O$.

5. $NaAsO_2$ + NaOH(хол.) = Na_2HAsO_3.

6. $2NaAsO_2 + O_2$(воздух) $\xrightarrow{\tau}$ $2NaAsO_3$,
$2NaAsO_2$ + 2NaOH(разб.) + $O_2 = 2Na_2HAsO_4$ (кат. $CuSO_4$).

7. $2NaAsO_2$ + 2HCl(разб.) + $3H(PH_2O_2) = 2As\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 2NaCl + H_2O$,
$2NaAsO_2$ + 14HCl(конц., гор.) + $3SnCl_{2(т)} = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 4H_2O +$
$+ 2NaCl$.

8. $NaAsO_2$ + 2NaOH(разб.) + NaClO = $Na_3AsO_4 + NaCl + H_2O$.

9. $NaAsO_2 + 2NaOH$(разб.) $+ 2[Ag(NH_3)_2]OH = 2Ag\downarrow + Na_3AsO_4 + 2NH_3\uparrow +$
$+ 2H_2O$ (80° C).
10. $2NaAsO_2 + 2HCl$(разб.) $+ 3H_2S = As_2S_3\downarrow + 2NaCl + 4H_2O$.
11. $NaAsO_2 + H_2O + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_3\downarrow$ (желт.) $+ NaNO_3 + 2HNO_3$.
12. $NaAsO_2 + H_2O + NaOH \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$(катод) $+ Na_2HAsO_4$ (анод).

365. Na_3AsO_4 — АРСЕНАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Очень слабый окислитель в кислотной среде. Получение см. 359[15], 361[14], 362[3], 364[1, 8, 9].

$M_r = 207{,}89$; $d = 2{,}835$; $t_{пл} = 86{,}3°$ С(кр.);
$k_s = 19{,}1^{(15,5)}$, $23{,}4^{(30)}$.

1. $Na_3AsO_4 \cdot 12H_2O = Na_3AsO_4 + 12H_2O$ (выше 150° C).
2. Na_3AsO_4(разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + AsO_4^{3-}$,
$AsO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HAsO_4^{2-} + OH^-$; $pK_o = 2{,}48$.
3. $Na_3AsO_4 + CO_2 + H_2O = Na_2HAsO_4 + NaHCO_3$.
4. Na_3AsO_4(насыщ.) $+ 2H_3AsO_4 + 3H_2O = 3(NaH_2AsO_4 \cdot H_2O)$ [на холоду],
$NaH_2AsO_4 \cdot H_2O \xrightarrow[-H_2O]{90°\,C} Na_2H_2As_2O_7 \xrightarrow[-H_2O]{135°\,C} Na_3H_2As_3O_{10} \xrightarrow[-H_2O]{230°\,C} NaAsO_3$.
5. $Na_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4\downarrow$ (кор.)$+ 3NaNO_3$,
$2Na_3AsO_4 + 3MCl_2 = 6NaCl + M_3(AsO_4)_2\downarrow$
(M = Ca, Ba, Fe, Co, Ni, Cu, Hg).
6. $Na_3AsO_4 + MgCl_2 + NH_4Cl + 6H_2O = MgNH_4AsO_4 \cdot 6H_2O\downarrow + 3NaCl$.
7. $2Na_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 4HI = As_2O_3\downarrow + 2I_2\downarrow + 5H_2O + 3Na_2SO_4$
8. $2Na_3AsO_4 + 21HCl$(конц.) $+ 5H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 5H_2[SnCl_6] + 6NaCl + 8H_2O$.
9. $Na_3AsO_4 + 4Zn + 11HCl$(разб.) $= AsH_3\uparrow + 3NaCl + 4H_2O + 4ZnCl_2$

366. AsF_3 — ТРИФТОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветная жидкость; низкокипящая, легколетучая, тяжелая. Полностью гидролизуется в воде. Окисляется концентрированной азотной кислотой, реагирует со щелочами, хлором. Проявляет свойства донора и акцептора фторид-иона. Полярный апротонный растворитель; хорошо растворяет серу и фосфор. Получение см. 361[4, 8].

$M_r = 131{,}92$; $d = 2{,}73^{(15)}$; $t_{пл} = -5{,}94°$ C;
$t_{кип} = +57{,}8°$ C.

1. $2AsF_3 + 3H_2O = As_2O_3\downarrow + 6HF$.
2. $AsF_3 + 2HNO_3$(конц.) $+ 2H_2O = H_3AsO_4 + 3HF + 2NO_2$.
3. $AsF_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2HAsO_3 + 3NaF + 2H_2O$.
4. $4AsF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2As_2O_3$ (100—150° C).

5. $AsF_{3(ж)} + KF = K[AsF_4]$.
6. $AsF_{3(ж)} + SbF_5 = (AsF_2^+)[SbF_6^-]$.
7. $2AsF_3 + 2Cl_2 = (AsCl_4^+)[AsF_6^-]$ (50—60° C, охлаждение до – 40° C).

367. AsF_5 — ПЕНТАФТОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветный газ, тяжелее воздуха, термически устойчивый. Реакционноактивный; легко гидролизуется в воде, реагирует со щелочами. Проявляет акцепторные свойства по отношению к фторид-иону. Является «сверхкислотой» в смеси с жидкими HF и HSO_3F. Получение см. 359[6, 16].

$M_r = 169{,}91$; $d_{(ж)} = 2{,}33^{(-53)}$; $\rho = 7{,}71$ г/л (н.у.);
$t_{пл} = -79{,}8°$ C; $t_{кип} = -52{,}8°$ C.

1. $AsF_5 + H_2O$(влага воздуха) $= AsOF_3 + 2HF$.
2. $2AsF_5 + 9H_2O = 2(H_3AsO_4 \cdot 0{,}5H_2O)\downarrow + 10HF$ (0° C),
   $2AsF_5 + 6{,}67H_2O = As_2O_5 \cdot 1{,}67H_2O\downarrow + 10HF$ (80° C).
3. $AsF_5 + 8NaOH$(конц.) $= Na_3AsO_4 + 5NaF + 4H_2O$.
4. $AsF_5 + HF$(конц.) $+ H_2O = H[AsF_6] \cdot H_2O\downarrow$ (на холоду),
   $AsF_{5(ж)} + KF = K[AsF_6]$ (примесь $K_2[AsF_7]$).
5. $AsF_5 + HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + [AsF_6]^-$,
   $AsF_5 + HF_{(ж)} + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [AsF_6]^-$.
6. $AsF_5 + 2HSO_3F_{(ж)} \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [As(SO_3F)F_5]^-$.

368. $AsCl_3$ — ТРИХЛОРИД МЫШЬЯКА

Бесцветная легколетучая тяжелая жидкость. Легко гидролизуется во влажном воздухе («дымит»). При смешивании с малым количеством воды (до 18 моль H_2O на 1 моль $AsCl_3$) образуется прозрачный раствор, при разбавлении гидролизуется с образованием осадка. Окисляется концентрированной азотной кислотой. Разлагается щелочами. Проявляет свойства донора и акцептора хлорид-иона. Апротонный автоионизирующийся растворитель; растворяет иодиды щелочных металлов, серу, фосфор. Получение см. 359[7], 361[3, 4], 364[4].

$M_r = 181{,}28$; $d = 2{,}16^{(20)}$; $t_{пл} = -16{,}2°$ C;
$t_{кип} = +131{,}4°$ C.

1. $AsCl_3$(конц.) $+ 8H_2O \rightleftarrows [As(H_2O)_4(OH)_2]^+$(?) $+ 3Cl^- + 2H_3O^+$,
   $2AsCl_3$(разб.) $+ 3H_2O = As_2O_3\downarrow + 6HCl$.
2. $AsCl_3 + 2HNO_3$(конц.) $+ 2H_2O = H_3AsO_4 + 2NO_2 + 3HCl$.
3. $AsCl_3 + 5NaOH$(разб.) $= Na_2HAsO_3 + 3NaCl + 2H_2O$.
4. $2AsCl_3 + 3H_2 = 2As + 6HCl$ (850—900° C),
   $2AsCl_3 + 3Pb = 3PbCl_2 + 2As$ (500—600° C).
5. $2AsCl_3 + 3HCl$(конц.) $+ 3H[SnCl_3] = 2As\downarrow + 3H_2[SnCl_6]$.

6. $4AsCl_3 + 3Li[AlH_4] = 4AsH_3\uparrow + 3LiCl + 3AlCl_3$ (в эфире).
7. $AsCl_{3(ж)} + As_2O_3 = 3As(Cl)O\downarrow$.
8. $AsCl_{3(ж)} + KCl = K[AsCl_4]$,
   $AsCl_{3(ж)} + SbCl_5 = (AsCl_2^+)[SbCl_6^-]$.
9. $2AsCl_{3(ж)} \rightleftarrows AsCl_2^+ + [AsCl_4]^-$ (идет в малой степени).

369. As_2S_3 — ТРИСУЛЬФИД ДИМЫШЬЯКА

Аурипигмент. Темно-желтый, низкоплавкий, летучий. Пассивен по отношению к воде. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор карбонатами и сульфидами щелочных металлов, пероксидом водорода. Окисляется кислородом и серой при нагревании. Получение см. 359[9], 361[10, 11], 372[1, 4].

$M_r = 246{,}04$; $d = 3{,}43$; $t_{пл} = 310°$ C;
$t_{кип} = 723°$ C; $рПР^{18-25} = 25{,}0 \div 29{,}0$.

1. $As_2S_3 + 3H_2O = As_2O_3 + 3H_2S$ (200—250° C).
2. $As_2S_3 + 9H_2SO_4$(конц.) $= As_2O_3\downarrow + 12SO_2 + 9H_2O$,
   $As_2S_3 + 28HNO_3$(конц.) $= 2H_3AsO_4 + 28NO_2 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$ (кип.).
3. $As_2S_3 + 6NaOH$(конц.) $= Na_3AsO_3 + Na_3[AsS_3] + 3H_2O$.
4. $As_2S_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= (NH_4)_3AsO_3 + (NH_4)_3[AsS_3] + 3H_2O$.
5. $As_2S_3 + 14H_2O_2$ (конц., гор.) $= 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 8H_2O$.
6. $2As_2S_3 + 9O_2 = 2As_2O_3 + 6SO_2$ (500° C).
7. $As_2S_3 + 2S = As_2S_5$ (100—120° C, *p*).
8. $As_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $= 2Na_3[AsS_3]$.
9. $As_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $+ 2S = 2Na_3[AsS_4]$.

370. As_2S_5 — ПЕНТАСУЛЬФИД ДИМЫШЬЯКА

Ярко-желтый, аморфный, легколетучий, при нагревании разлагается. Реакционноспособный, полностью разлагается кипящей водой, концентрированными серной и азотной кислотами. Переводится в раствор действием щелочей, гидрата аммиака, сульфидов щелочных металлов, пероксида водорода. Окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 359[9], 363[5], 372[4].

$M_r = 310{,}17$.

1. $As_2S_5 = As_2S_3 + 2S$ (90—500° C).
2. $2As_2S_5 + 3H_2O = As_2O_3\downarrow + As_2S_3\downarrow + 4S\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (кип.).
3. $As_2S_5 + 15H_2SO_4$ (конц., гор) $= 2H_3AsO_4 + 20SO_2 + 12H_2O$,
   $As_2S_5 + 40HNO_3$(конц.) $= 2H_3AsO_4 + 40NO_2 + 5H_2SO_4 + 12H_2O$ (кип.).
4. $4As_2S_5 + 24NaOH$(конц.) $= 3Na_3AsO_4 + 5Na_3[AsS_4] + 12H_2O$,
   $4As_2S_5 + 24(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 3(NH_4)_3AsO_4 + 5(NH_4)_3[AsS_4] + 12H_2O$.
5. $2As_2S_5 + 13O_2 = 2As_2O_3 + 10SO_2$ (300—400° C).
6. $As_2S_5 + 20H_2O_2$(конц., гор.) $= 2H_3AsO_4 + 5H_2SO_4 + 12H_2O$.

7. $As_2S_5 + 3M_2S$(насыщ.) $= 2M_3[AsS_4]$ (50—60° C; M = Na, K).
8. $As_2S_5 + 3NH_4HS + 3NH_4Cl = 2(NH_4)_3[AsS_4] + 3HCl$ (40—50° C).

371. As_4S_4 — ТЕТРАСУЛЬФИД ТЕТРАМЫШЬЯКА

Реальгар. Красно-коричневый кристаллический или оранжевый аморфный (стеклообразный). Летучий, низкоплавкий. Реакционная способность ниже, чем у As_2S_3 и As_2S_5. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами. Окисляется концентрированной азотной кислотой, кислородом при нагревании. Разлагается концентрированными щелочами, реагирует с сульфидами щелочных металлов в присутствии серы. Получение см. 359[9].

$$M_r = 427{,}95; \quad d = 3{,}25 \div 3{,}56; \quad t_{пл} = 321° C;$$
$$t_{кип} = 534° C.$$

1. $As_4S_4 + 44HNO_3$(конц.) $= 4H_3AsO_4 + 4H_2SO_4 + 44NO_2 + 12H_2O$ (кип.).
2. $3As_4S_4 + 16NaOH$(конц.) $= 4NaAsO_2 + 4As\downarrow + 4Na_3[AsS_3] + 8H_2O$ (кип.).
3. $As_4S_4 + 7O_2 = 2As_2O_3 + 4SO_2$ (400—500° C).
4. $As_4S_4 + 6Na_2S$(конц., хол.) $+ 2S \rightleftarrows 4Na_3[AsS_3]$,
   $As_4S_4 + 6Na_2S$(конц.) $+ 6S = 4Na_3[AsS_4]$ (кип.).

372. $Na_3[AsS_4]$ — ТЕТРАТИОАРСЕНАТ(V) НАТРИЯ

Светло-желтый (почти белый). При нагревании разлагается. Медленно окисляется O_2 воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 370[4, 7], 371[4].

$$M_r = 272{,}16.$$

1. $2Na_3[AsS_4] = 3Na_2S + As_2S_3 + 2S$ (450—500° C).
2. $Na_3[AsS_4] \cdot 8H_2O = Na_3[AsS_4] + 8H_2O$ (80—120° C, вак., над P_4O_{10}).
3. $Na_3[AsS_4]$(разб.) $+ 12H_2O$(хол.) $= 3[Na(H_2O)_4]^+ + [AsS_4]^{3-}$,
   $Na_3[AsS_4] + 2H_2O$(гор.) $= Na_3[AsS_2O_2] + 2H_2S\uparrow$.
4. $2Na_3[AsS_4] + 6HCl$(конц.) $= 6NaCl + As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$ (0° C),
   $2Na_3[AsS_4] + 6HCl$(конц.) $= 6NaCl + As_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2S$ (кип.).
5. $Na_3[AsS_4] + 4NaOH$(конц.) $= Na_3[AsS_2O_2] + 2Na_2S + 2H_2O$ (комн.).
6. $Na_3[AsS_4]$(разб.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} Na_3[AsS_2O_2] + 2S\downarrow$,
   $Na_3[AsS_4] + 6O_2 = Na_3AsO_4 + 4SO_2$ (500° C).

СУРЬМА

373. Sb — СУРЬМА

Металл, белый с голубым оттенком, умеренно твердый, хрупкий (растирается в порошок). В особых условиях выделены аллотропные модификации — желтая сурьма, черная сурьма ($d = 5{,}3$), взрывчатая сурьма (содержит $SbCl_3$). Не реагирует с водой, хлоро- и фтороводородной кислотами, разбавленной сер-

ной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, азотом, углеродом. Простых аквакатионов в растворе не образует. Реагирует с кислотами-окислителями, «царской водкой», типичными окислителями в расплаве, галогенами, халькогенами. Все соединения сурьмы ядовиты. Получение см. 374[1, 5, 6], 375[15, 16, 18], 381[9, 10, 15].

$M_r = 121{,}75$; $d_{(т)} = 6{,}684$; $d_{(ж)} = 6{,}55^{(631)}$;

$t_{пл} = 630{,}74° C$; $t_{кип} = 1634° C$.

1. $2Sb + 3H_2O$(пар) $= Sb_2O_3 + 3H_2$ (600° C).
2. $2Sb + 6H_2SO_4$(конц., хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $Sb_2(SO_4)_3\downarrow + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $2Sb + 10HNO_3$(конц.) $= Sb_2O_5\downarrow + 10NO_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.),
   $2Sb + 2HNO_3$(разб.) $= Sb_2O_3\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$ (кип.).
4. $3Sb + 18HCl$(конц.) $+ 5HNO_3$ (конц.) $= 3H[SbCl_6] + 5NO\uparrow + 10H_2O$ (30—40° C).
5. $6Sb + 6KOH + 5KClO_3 = 6KSbO_3 + 5KCl + 3H_2O$ (400—550° C),
   $2Sb + Na_2CO_3 + 5NaNO_3 = 2NaSbO_3 + 5NaNO_2 + CO_2$ (400—500° C).
6. $4Sb + 3O_2 = 2Sb_2O_3$ (650° C, сгорание на воздухе).
7. 2Sb(порошок) $+ 3Cl_2 = 2SbCl_3$ (комн., примесь $SbCl_5$).
8. $2Sb + 5S = Sb_2S_5$ (250—400° C, p),
   $2Sb + 3E = Sb_2E_3$ (650—700° C, E = S, Se, Te).
9. $Sb + 3M = M_3Sb$ (сплавление; M = Li, Na, K),
   $M_3Sb + 3H_2O = SbH_3\uparrow + 3MOH$ (0° C).
10. $2Sb + 3Mg = Mg_3Sb_2$ (650° C),
    $M_3Sb_2 + 6HCl$(разб.) $= 2SbH_3\uparrow + 3MgCl_2$ (0° C).
11. Sb(желт.) $\longrightarrow$ Sb(металлич.) [выше – 50° C],
    Sb(взрывч.) $\xrightarrow{\text{быстро}}$ Sb(металлич.) [100° C, трение],
    Sb(черн.) $\longrightarrow$ Sb(металлич.) [400° C].
12. $4Sb_{(ж)} \rightleftarrows Sb_{4(г)}$ (1634° C),
    $Sb_{4(г)} \rightleftarrows 2Sb_{2(г)} \rightleftarrows 4Sb_{(г)}$ (1700—2000° C),
    $Sb_{(г)} \longrightarrow$ Sb(черн.) [быстрое охлаждение].

374. SbH_3 — СТИБИН

Бесцветный газ, при слабом нагревании разлагается (на холодной поверхности стекла образуется «сурьмяное зеркало»). Чувствителен к O_2 воздуха (воспламеняется). Плохо растворяется в воде. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный восстановитель. Получение см. 373[9, 10], 375[13, 14], 381[9].

$M_r = 124{,}77$; $d_{(ж)} = 2{,}204^{(-19)}$; $\rho = 4{,}599$ г/л (н.у.);

$t_{пл} = -94{,}2° C$; $t_{кип} = -18{,}4° C$; $v_s = 22^{(18)}$.

1. $2SbH_3 = 2Sb + 3H_2$ (150—200° C).
2. $SbH_3 + 4HCl$(конц.) $= H[SbCl_4] + 3H_2\uparrow$.

3. $2SbH_3 + 16HNO_3$(конц.) = $Sb_2O_5\downarrow + 16NO_2\uparrow + 11H_2O$.
4. $SbH_3 + NaOH$(конц.) + $3H_2O = Na[Sb(OH)_4] + 3H_2\uparrow$.
5. $4SbH_3 + 3O_2$(воздух) = $4Sb + 6H_2O$ (комн., сгорание),
   $2SbH_{3(ж)} + O_3 = 2Sb$(желт.) + $3H_2O$ (от –90 до –50° C).
6. $3SbH_3 + 6Cl_2 \xrightarrow{\tau} 2Sb + SbCl_3 + 9HCl$ (комн.).
7. $2SbH_3 + 3H_2O + 12AgNO_3 = Sb_2O_3\downarrow + 12Ag\downarrow + 12HNO_3$.

375. Sb_2O_3 — ОКСИД СУРЬМЫ(III)

Белый, обратимо желтеет при нагреваиии, в жидком состоянии — желтовато-серый. Существует в двух полиморфных модификациях — α-кубическая и β-ромбическая (минерал валентинит). Возгоняется в вакууме при умеренном нагреваиии, в газообразном состояиии димеризуется (Sb_4O_6). Не реагирует с водой, из раствора осаждается гидрат $Sb_2O_3 \cdot nH_2O$. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, углеродом. Окисляется кислородом, галогенами. Получение см. 381[2, 6—8], 384[6], 388[7].

$$M_r = 291,50; \quad d = 5,19(\alpha),\ 5,67(\beta); \quad t_{пл} = 655° C;$$
$$t_{кип} = 1456° C; \quad t(\alpha \longrightarrow \beta) = 460° C.$$

1. $Sb_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} 2SbO(OH) + (n-1)H_2O$ (30° C, вак.),
   $2SbO(OH) = Sb_2O_3 + H_2O$ (300—350° C).
2. $Sb_2O_{3(т)} + 11H_2O \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 2OH^-$; $pПP^{25} = 41,40$,
   $Sb_2O_{3(т)} + 7H_2O \rightleftarrows 2[Sb(OH)_4]^- + 2H_3O^+$; $pПP^{25} = 16,85$.
3. $Sb_2O_3 + 8HCl$(конц.) = $2H[SbCl_4] + 3H_2O$,
   $Sb_2O_3 + 6HCl_{(г)} = 2SbCl_3 + 3H_2O$ (60—80° C).
4. $Sb_2O_3 + 4H_2SO_4$(конц., гор.) = $2H[Sb(SO_4)_2]_{(р)} + 3H_2O$.
5. $Sb_2O_3 + 4HNO_3$(конц.) $\xrightarrow{\tau} Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
6. $Sb_2O_3 + 6HNO_3$(безводн.) = $2Sb(NO_3)_3 + 3H_2O$ (0° C).
7. $Sb_2O_{3(т)} \underset{H_2O}{\overset{NaOH(разб.)}{\rightleftarrows}} Na_2Sb_4O_{7(р)},\ Na_2Sb_6O_{10(р)}$.
8. $Sb_2O_3 + 2NaOH$(20%-й) + $3H_2O = 2Na[Sb(OH)_4]$,
   $Na[Sb(OH)_4] + 2NaOH \rightleftarrows Na_3[Sb(OH)_6]$.
9. $Sb_2O_3 + 2NaOH$(50%-й) + $5H_2O = 2(Na[Sb(OH)_4] \cdot H_2O)\downarrow$.
10. $2Sb_2O_3 + O_2 = 2(Sb^{III}Sb^{V})O_4$ (410—450° C).
11. $2Sb_2O_3 + 6Cl_2 = 4SbCl_3 + 3O_2$ (1000° C).
12. $Sb_2O_3 + 6HF$(конц.) = $2SbF_3 + 3H_2O$.
13. $Sb_2O_3 + 12H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) = $2SbH_3\uparrow + 3H_2O$.
14. $4Sb_2O_3 + 6Na[BH_4] + 3H_2SO_4$(разб.) + $6H_2O = 8SbH_3\uparrow + 6B(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
15. $Sb_2O_3 + 3H_2 = 2Sb + 3H_2O$ (500—600° C),

$2Sb_2O_3 + 6C(кокс) = 4Sb + 6CO$ (800—1000° C).

16. $Sb_2O_3 + 3KCN = 2Sb + 3KOCN$ (650° C).
17. $2Sb_2O_3 + 6S = 2Sb_2S_3 + 3O_2$ (550° C).
18. $2Sb_2O_3 + Sb_2S_3 = 6Sb + 3SO_2$ (600—700° C).
19. $Sb_2O_3 + 8HCl(конц.) + 2Cl_2 = 2H[SbCl_6] + 3H_2O$.
20. $6Sb_2O_3 + 20BrF_3 + 12NaF = 12Na[SbF_6]\downarrow + 10Br_2 + 9O_2$ (350° C).

376. Sb_2O_5 — ОКСИД СУРЬМЫ(V)

Светло-желтый (почти белый), при сильном нагревании темнеет и разлагается. Плохо реагирует с водой; из раствора осаждается гидрат $Sb_2O_5 \cdot nH_2O$ ($n \le 3,5$; $d = 3,78$), гидрат немного лучше переходит в раствор. Не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получеиие см. 373[3], 382[2], 388[4, 6].

$$M_r = 323,50; \quad d = 7,86; \quad k_s = 0,3^{(18-25)}.$$

1. $2Sb_2O_5 \xrightarrow{\tau} 2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + O_2$ (300—450° C).
2. $Sb_2O_5 \cdot nH_2O = Sb_2O_5 + nH_2O$ (до 275° C).
3. $Sb_2O_5 \cdot nH_2O(суспензия) \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)(OH)_5] + (n-7)H_2O$,

   $[Sb(H_2O)(OH)_5] + H_2O \rightleftarrows [Sb(OH)_6]^- + H_3O^+$; $pK_к = 4,40$.
4. $3Sb_2O_5 + 5H_2O \rightleftarrows 3Sb_2O_5 \cdot 5H_2O$ (кип., в разб. HCl).
5. $Sb_2O_5 + 12HCl(конц.) = 2H[SbCl_6] + 5H_2O$.
6. $Sb_2O_{5(т)} \underset{H_2O}{\overset{KOH(разб.)}{\rightleftarrows}} K_2Sb_4O_{11(р)}, K_6Sb_4O_{13(р)}, K_3Sb_5O_{14(р)}$.
7. $Sb_2O_5 + 2NaOH(конц.) + 5H_2O = 2Na[Sb(OH)_6]\downarrow$,

   $Sb_2O_5 + 2NaOH = 2NaSbO_3 + H_2O$ (500° C).
8. $Sb_2O_5 + 10HF = 2SbF_5 + 5H_2O$ (150—170° C).
9. $Sb_2O_5 + 3N_2O_5 = 2Sb(NO_3)_3O$ (40—50° C).
10. $Sb_2O_5 + 5H_2 = 2Sb + 5H_2O$ (550—600° C).

377. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4$ — ТЕТРАОКСИД СУРЬМЫ(V)-СУРЬМЫ(III)

Сервантит. Белый, при нагревании желтеет, при прокаливании разлагается. Возможно, имеет строение $(SbO^+)SbO_3^-$. Не реагирует с водой. Разлагается концентрированными кислотами, реагирует со щелочами при сплавлении. Восстанавливается водородом, углеродом, сурьмой. Получение см. 375[10], 376[1], 384[6].

$$M_r = 307,50; \quad d = 5,82.$$

1. $2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 \xrightarrow{\tau} 2Sb_2O_3 + O_2$ (выше 930° C).

2. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 9HCl$(конц., гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $SbCl_3 + H[SbCl_6] + 4H_2O$.
3. $2(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4H_2SO_4$(конц., гор.) = $2H[Sb(SO_4)_2] + Sb_2O_5\downarrow + 3H_2O$.
4. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 2NaOH = H_2O + Na_2Sb_2O_5$ [точнее, $Na_2(SbO^+)SbO_4$] (500° C).
5. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4H_2 = 2Sb + 4H_2O$ (530—580° C).
6. $3(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 2Sb = 4Sb_2O_3$ (1000° C).
7. $(Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 4C$(кокс) $= 2Sb + 4CO$ (900—1000° C).

378. $Sb_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ СУРЬМЫ(III)

Белый, не растворяется в холодной воде, при стоянии гидролизуется. Химически растворяется в концентрированной серной кислоте, на холоду из раствора кристаллизуется гидрат $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O$. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Получение см. 373[2], 381[5].

$M_r = 531,69$; $d = 3,63$.

1. $Sb_2(SO_4)_3 \cdot H_2O \xrightarrow{\tau} Sb_2(SO_4)_3 + H_2O$ (20—30° C, над P_4O_{10}).
2. $Sb_2(SO_4)_3 + H_2O$(хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $Sb_2(SO_4)_2O\downarrow$(бел.) + H_2SO_4,
   $Sb_2(SO_4)_3 + 3H_2O = Sb_2O_3\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
3. $Sb_2(SO_4)_3 + 8HCl$(конц.) $= 2H[SbCl_4] + 3H_2SO_4$.
4. $Sb_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$(коиц., гор.) $= 2H[Sb(SO_4)_2]$,
   $Sb_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$(конц.) $= 2K[Sb(SO_4)_2]\downarrow$ (0° C, в конц. H_2SO_4).
5. $Sb_2(SO_4)_3 + 8NaOH$(конц.) $= 2Na[Sb(OH)_4] + 3Na_2SO_4$.

379. SbF_3 — ФТОРИД СУРЬМЫ(III)

Белый, очень гигроскопичный. Плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде, концентрированной фтороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой, кислотами, щелочами. Окисляется фтором, хлором. Образует фторокомплексы. Получение см.375[12], 380[1].

$M_r = 178,74$; $d = 4,379$; $t_{пл} = 287°$ C; $t_{кип} = 319°$ C;
$k_s = 444,7^{(20)}, 563,6^{(30)}$.

1. SbF_3(разб.) + $6H_2O$(хол.) $= [Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + F^- + 2HF$,
   $HF + H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3,18$.
2. $SbF_3 + H_2O$(гор.) $= Sb(O)F\downarrow + 2HF$.
3. $2SbF_3 + 4HNO_3$(коиц.) $+ H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 6HF$ (кип.).
4. $SbF_3 + 4NaOH$(конц.) $= Na[Sb(OH)_4] + 3NaF$.
5. $SbF_3 + F_2 = SbF_5$ (320—350° C).
6. $2SbF_3 + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6HF$ (в разб. HF).
7. $SbF_3 \xrightarrow{KF(насыщ.)} K[SbF_4], K_4[Sb_4F_{16}], K_2[SbF_5], K[Sb_4F_{13}]$.

380. SbF_5 — ФТОРИД СУРЬМЫ(V)

Бесцветная густая жидкость, содержит ассоциированные молекулы за счет мостиковых атомов фтора. Испаряется в сухом воздухе без разложения, во влажном воздухе на холоду образует гидрат $SbF_5 \cdot 2H_2O$. При сильном нагревании разлагается. Энергично реагирует с водой, щелочами, концентрированной фтороводородной кислотой, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Апротонный растворитель (в частности, для халькогенов), «сверхкислота» в смеси с жидкими HF и HSO_3F. Получение см. 376[8], 379[5], 382[5].

$$M_r = 216{,}74; \quad d = 2{,}993^{(22)}; \quad t_{пл} = 8{,}3°\ C;$$
$$t_{кип} = 149{,}5°\ C.$$

1. $SbF_5 = SbF_3 + F_2$ (выше 400° C).
2. $SbF_5 + H_2O(хол.) = SbOF_3\downarrow + 2HF$,
   $2SbF_5 + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 10HF$ (кип.).
3. $SbF_5 + 6NaOH(конц.) = Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 5NaF$.
4. $SbF_5 + HF(конц.) = H[SbF_6] \cdot H_2O\downarrow$ (0° C).
5. $SbF_{5(ж)} + MF = M[SbF_6]\downarrow$ (M = Na, K).
6. $2SbF_5 + SiO_2 = SiF_4 + 2SbOF_3$ (250—300° C).
7. $SbF_5 + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + [SbF_6]^-$ (примесь $[SbF_8]^{3-}$).
8. $SbF_5 + HF_{(ж)} + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [SbF_6]^-$.
9. $SbF_5 + 2HSO_3F_{(ж)} \rightleftarrows H_2SO_3F^+ + [Sb(SO_3F)F_5]^-$.

381. $SbCl_3$ — ХЛОРИД СУРЬМЫ(III)

Белый, низкоплавкий (жидкость — «сурьмяное масло»), летучий, чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Хорошо растворяется в малом количестве воды (раствор прозрачный), при разбавлении гидролизуется. Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется хлором, восстанавливается водородом, железом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 373[7], 374[6], 375[3, 11], 384[7].

$$M_r = 228{,}11; \quad d = 3{,}14; \quad t_{пл} = 72{,}3°\ C;$$
$$t_{кип} = 221°\ C; \quad k_s = 920^{(25)},\ 1917^{(50)}.$$

1. $SbCl_3(конц.) + H_2O = Sb(Cl)O\downarrow + 2HCl$ (разбавление).
2. $4SbCl_3 + 5H_2O = Sb_4Cl_2O_5\downarrow + 10HCl$ (50° C, в разб. HCl),
   $2SbCl_3 + 3H_2O = S_2O_3\downarrow + 6HCl$ (кип., в разб. HCl).
3. $SbCl_3 + HCl(>15\%-я) + H_2O = H[SbCl_4] + H_2O = H_3O^+ + [SbCl_4]^-$,
   $[SbCl_4]^- + 8H_2O \rightleftarrows [Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 4Cl^- + 2H_3O^+$ (в разб. HCl).
4. $2SbCl_3 + 3HCl(>20\%-я) \rightleftarrows H_3[Sb_2Cl_9]$,
   $SbCl_3 + 3HCl(36\%-я) = H_3[SbCl_6]$.
5. $2SbCl_3 + 3H_2SO_4(конц., хол.) = Sb_2(SO_4)_3\downarrow + 6HCl$,
   $2SbCl_3 + 4HNO_3(конц.) + H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 6HCl$ (кип.).

6. $2SbCl_3 + 6NaOH$(разб.) = $Sb_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$,
$SbCl_3 + 4NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_4] + 3NaCl$.
7. $2SbCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $Sb_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$ (кип.).
8. $2SbCl_3 + 3Na_2CO_3$(конц.) = $Sb_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3CO_2\uparrow$ (кип.).
9. $2SbCl_3 + 3H_2 = 2Sb + 6HCl$ (730—750° С),
$4SbCl_3 + 3Li[BH_4] = 4SbH_3\uparrow + 3LiCl + 3BCl_3$ (–70° С, в эфире).
10. $2SbCl_3 + 3Fe = 2Sb\downarrow + 3FeCl_2$ (в конц. HCl).
11. $SbCl_3 + Cl_2 = SbCl_5$ (74—80° С).
12. $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3\downarrow + 6HCl$ (в разб. HCl).
13. $SbCl_3 + 3AgNO_3 = Sb(NO_3)_3 + 3AgCl\downarrow$ (в ацетоне).
14. $SbCl_3 + 2MCl$(конц.) = $M_2[SbCl_5]$ (M = Na, K, Rb, Cs),
$2SbCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Sb_2Cl_9]\downarrow$ (в конц. HCl).
15. $2SbCl_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Sb$ (взрывч.)$\downarrow$ [катод] + $3Cl_2\uparrow$[анод]
(0° С, в конц. HCl).

382. $SbCl_5$ — ХЛОРИД СУРЬМЫ(V)

Бесцветная летучая жидкость. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). В вакууме перегоняется без разложения. В твердом состоянии имеет ионное строение $(SbCl_4^+)Cl^-$. Гидролизуется водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 381[11].

$M_r = 299{,}02$; $d = 2{,}346^{(20)}$; $t_{пл} = 2{,}8°$ С;
$t_{кип} = 140°$ С (разл.).

1. $SbCl_5 = SbCl_3 + Cl_2$ (выше 140° С).
2. $SbCl_5 + H_2O$(хол.) = $2HCl + SbCl_3O\downarrow$(желт.),
$2SbCl_5 + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 10HCl$ (кип.).
3. $SbCl_5 + HCl$(конц.) = $H[SbCl_6]$.
4. $SbCl_5 + 6NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 5NaCl$.
5. $SbCl_{5(ж)} + 5HF_{(г)} = SbF_5 + 5HCl$ (комн.).
6. $3SbCl_{5(ж)} + 2Sb$(порошок) = $5SbCl_3$.
7. $SbCl_{5(ж)} + MCl = M[SbCl_6]$ (M = Na, K).

383. Sb(Cl)O — ОКСИД-ХЛОРИД СУРЬМЫ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 381[1].

$M_r = 173{,}20$.

1. $5Sb(Cl)O = Sb_4Cl_2O_5 + SbCl_3$ (170—250° С),
$6Sb(Cl)O = 2Sb_2O_3 + 2SbCl_3$ (выше 320° С).
2. $2Sb(Cl)O + H_2O = Sb_2O_3\downarrow + 2HCl$ (кип.).

3. $4Sb(Cl)O + H_2O = Sb_4Cl_2O_5\downarrow + 2HCl$ (50° C, в разб. HCl).
«алгаротов порошок»
4. $Sb(Cl)O + 3HCl$(конц.) $= H[SbCl_4] + H_2O$.
5. $2Sb(Cl)O + 4HNO_3$(конц.) $= Sb_2O_5\downarrow + 4NO_2 + 2HCl + H_2O$ (кип.).
6. $Sb(Cl)O + 2NaOH$(конц.) $+ H_2O \xrightarrow{\tau} Na[Sb(OH)_4] + NaCl$.

384. Sb_2S_3 — СУЛЬФИД СУРЬМЫ(III)

Стибнит. Серый кристаллический или оранжево-красный аморфный. Плавится, кипит и перегоняется без разложения. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Не растворяется в воде, из холодного раствора выпадает аморфный осадок, из кипящего — кристаллический. Разлагается кислотами, щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается железом. Образует тиокомплексы. Получение см. 373[8], 381[12].

$M_r = 339{,}70$; $d = 4{,}63$, 4,15(аморфн.); $t_{пл} = 550{,}5°$ C;

$t_{кип} = 1160°$ C.

1. $Sb_2S_{3(т)} + 13H_2O \rightleftarrows 2[Sb(H_2O)_4(OH)_2]^+ + 3HS^- + H_3O^+$; $рПР^{25} = 89{,}66$.
2. $Sb_2S_3 + 12HCl$(конц., гор.) $= 2H_3[SbCl_6] + 3H_2S\uparrow$.
3. $Sb_2S_3 + 7H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2H[Sb(SO_4)_2] + 3S\downarrow + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $Sb_2S_3 + 28HNO_3$(конц.) $= Sb_2O_5\downarrow + 3H_2SO_4 + 28NO_2\uparrow + 11H_2O$ (кип.).
5. $Sb_2S_3 + 4NaOH$(конц., гор.) $= Na_3[SbS_3] + Na[Sb(OH)_4]$.
6. $2Sb_2S_3 + 9O_2 = 2Sb_2O_3 + 6SO_2$ (340° C),
   $Sb_2S_3 + 5O_2 = (Sb^{III}Sb^{V})O_4 + 3SO_2$ (550—600° C).
7. $2Sb_2S_3 + 9Cl_2 \xrightarrow{\tau} 4SbCl_3 + 3S_2Cl_2$ (250° C).
8. $Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb$ (600—1300° C).
9. $Sb_2S_3 + 2KOH$(конц.) $+ 5CuO + 5H_2O = 2K[Sb(OH)_6] + 2Cu_2S\downarrow + CuS\downarrow$ (кип.).
10. $Sb_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $= 2Na_3[SbS_3]$.
11. $Sb_2S_3 + 3Na_2S$(конц.) $+ 2S = 2Na_3[SbS_4]$,
    $Sb_2S_3 + 8NaOH$(10%-й) $+ 6S = 2Na_3[SbS_4] + Na_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).
12. $Sb_2S_3 \xrightarrow{Ag_2S} (AgSb)S_2$(сер.), $Ag_3[SbS_3]$(красн.) [500—600° C].

385. Sb_2S_5 — СУЛЬФИД СУРЬМЫ(V)

Темно-оранжевый (с красным оттенком) аморфный порошок, пирофорен. Чувствителен к свету, термически неустойчивый. Возможно, содержит $(Sb^{III}Sb^{V})S_4$ и S. Не растворяется в воде. Реагирует с сильными кислотами, щелочами. Образует тиокомплексы. Получение см. 373[8], 390[3, 4].

$M_r = 403{,}83$; $d = 4{,}12$.

1. $Sb_2S_5 = Sb_2S_3 + 2S$ (120—170° C).
2. $Sb_2S_5 + 6HCl$(конц., гор.) $= 2SbCl_3 + 2S\downarrow + 3H_2S\uparrow$,

Sb_2S_5(суспензия) = $Sb_2S_3\downarrow + 2S\downarrow$ (кип., в разб. HCl).

3. $Sb_2S_5 + 40HNO_3$(конц.) = $Sb_2O_5\downarrow + 5H_2SO_4 + 40NO_2 + 15H_2O$ (кип.).
4. $4Sb_2S_5 + 18NaOH$(конц., гор.) = $5Na_3[SbS_4] + 3Na[Sb(OH)_6]\downarrow$.
5. $2Sb_2S_5 + 15O_2 = 2Sb_2O_5 + 10SO_2$ (100—200° С).
6. $Sb_2S_5 + 3Na_2S$(конц.) = $2Na_3[SbS_4]$.

386. $H[SbCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОСТИБАТ(V) ВОДОРОДА

Светло-зеленый (в виде кристаллогидратов), в свободном (от воды) виде не выделен. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной и уксусной кислотах. Кристаллогидрат $H[SbCl_6]\cdot H_2O$ имеет строение $(H_3O^+)[SbCl_6]^-$. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 373[4], 375[5, 19], 382[3].

M_r = 335,48; $t_{пл}$ = 44° С(4,5-гидрат).

1. $H[SbCl_6]\cdot 4,5H_2O_{(т)} = H[SbCl_6]\cdot H_2O + 3,5H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4),
   $H[SbCl_6]\cdot H_2O = SbCl_5 + HCl + H_2O$ (70—80° С, примесь $SbCl_3O$).
2. $H[SbCl_6]$(разб.) + H_2O(хол.) = $SbCl_3O\downarrow + 3HCl$,
   $2H[SbCl_6] + 5H_2O = Sb_2O_5\downarrow + 12HCl\uparrow$ (кип.).
3. $H[SbCl_6]$(разб.) + $H_2O = H_3O^+ + [SbCl_6]^-$ (в конц. HCl).
4. $2H[SbCl_6] + 12NaOH$(разб.) = $Sb_2O_5\downarrow + 12NaCl + 7H_2O$ (кип.),
   $H[SbCl_6] + 7NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 6NaCl + H_2O$.
5. $2H[SbCl_6] + 12(NH_3\cdot H_2O)$[конц.] = $Sb_2O_5\downarrow + 12NH_4Cl + 7H_2O$.

387. $Na[SbF_6]$ — ГЕКСАФТОРОСТИБАТ(V) НАТРИЯ

Белый, плавится при неопределенной температуре (возможно, с разложением). Хорошо растворяется в воде (изменение состава аниона). Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, разлагается щелочами. Получение см. 375[20], 380[5].

M_r = 258,73; d = 3,38; $t_{пл}$ >350° С; $k_s = 128,6^{(20)}$.

1. $Na[SbF_6]$(разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + [SbF_6]^-$,
   $[SbF_6]^- + H_2O \rightleftarrows [SbOF_4]^- + 2HF$.
2. $2Na[SbF_6] + H_2O \rightleftarrows Na_2[Sb_2OF_{10}] + 2HF$ (в разб. HF),
   $Na[SbF_6]$(конц.) + $3HF$(конц.) = $H_3[SbF_8] + NaF\downarrow$ (0° С).
3. $Na[SbF_6] + NaOH$(разб.) = $Na[Sb(OH)F_5] + NaF$,
   $Na[SbF_6] + 6NaOH$(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 6NaF$.

388. $K[Sb(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОСТИБАТ(V) КАЛИЯ

Белый, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, концентрированных щелочах. Разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Очень слабый окислитель. Получение см. 384[9].

$$M_r = 262{,}89; \qquad k_s = 0{,}4^{(18)},\ 1{,}1^{(80)}.$$

1. $K[Sb(OH)_6] = KSbO_3 + 3H_2O$ (680° C).
2. $K[Sb(OH)_6]$(разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Sb(OH)_6]^-$ (в разб. KOH).
3. $K[Sb(OH)_6]_{(т)}$ + H_2O(гор.) $\rightleftarrows$ $[Sb(H_2O)(OH)_5]_{(р)}$ + KOH.
4. $2K[Sb(OH)_6]$(суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ $Sb_2O_5\downarrow + 2KOH + 5H_2O$ (кип.).
5. $K[Sb(OH)_6]$ + 6HCl(коиц.) = $K[SbCl_6] + 6H_2O$.
6. $2K[Sb(OH)_6]$ + $2HNO_3$(разб.) = $Sb_2O_5\downarrow + 2KNO_3 + 7H_2O$ (кип.).
7. $2K[Sb(OH)_6]$ + 6HI(конц.) = $Sb_2O_3\downarrow + 2I_2\downarrow + 9H_2O$ (кип.).
8. $K[Sb(OH)_6]$ + $4K_2S$(насыщ.) = $K_3[SbS_4]\downarrow + 6KOH$ (0° C).

389. $Na_3[SbS_3]$ — ТРИТИОСТИБАТ(III) НАТРИЯ

Светло-желтый, плавится без разложения. Чувствителен к O_2 воздуха. Очень хорошо растворяется в воде. Разлагается сильными кислотами, щелочами. Получение см. 384[5, 10]

$$M_r = 286{,}92; \qquad t_{пл} \approx 600°\ C; \qquad k_s \approx 230^{(20)}.$$

1. $Na_3[SbS_3] \cdot 9H_2O = Na_3[SbS_3] + 9H_2O$ (150° C).
2. $Na_3[SbS_3]$(разб.) + $12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_3]^{3-}$.
3. $2Na_3[SbS_3]$ + 6HCl(разб.) = $Sb_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl$.
4. $Na_3[SbS_3]$ + 4NaOH(конц., гор.) = $Na[Sb(OH)_4] + 3Na_2S$.
5. $Na_3[SbS_3]$(влажн.) $\xrightarrow[-S]{O_2\ (воздух)}$ $Na_3[SbS_nO_{3-n}]$ (n = 1, 2).
6. $Na_3[SbS_3] + S = Na_3[SbS_4]$ (кип. в конц. Na_2S).

390. $Na_3[SbS_4]$ — ТЕТРАТИОСТИБАТ(V) НАТРИЯ

Соль Шли́ппе. Желто-зеленый (в виде кристаллогидрата), при нагревании плавится, обезвоживается и разлагается. Хорошо растворяется в воде. Разлагается кислотами, щелочами. Получение см. 384[11], 385[4, 6], 389[6].

$$M_r = 318{,}98; \quad d = 1{,}839(кр.); \quad t_{пл} = 87°\ C(кр.);$$
$$k_s = 13{,}3^{(0)},\ 66{,}3^{(100)}.$$

1. $Na_3[SbS_4] \cdot 9H_2O = Na_3[SbS_4] + 9H_2O$ (108—180° C),
   $Na_3[SbS_4] \cdot 9H_2O = Na[Sb(OH)_6] + Na_2S + 3H_2S + 3H_2O$ (выше 230° C).
2. $Na_3[SbS_4]$(разб.) + $12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [SbS_4]^{3-}$.
3. $2Na_3[SbS_4]$ + 6HCl(разб., хол.) = $Sb_2S_5\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$,
   $2Na_3[SbS_4]$ + 6HCl(разб., гор.) = $Sb_2S_3\downarrow + 2S\downarrow + 6NaCl + 3H_2S\uparrow$.
4. $2Na_3[SbS_4] + 3H_2O + 3CO_2 = 3Na_2CO_3 + Sb_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
5. $Na_3[SbS_4]$ + 6NaOH(конц.) = $Na[Sb(OH)_6]\downarrow + 4Na_2S$.

ВИСМУТ

391. Bi — ВИСМУТ

Серовато-белый (с красным оттенком), в виде порошка — черный. Тяжелый, хрупкий (растирается в порошок). При переходе из твердого в жидкое состояние плотность возрастает. Последний стабильный элемент в Периодической системе. Устойчив в сухом воздухе, чувствителен к влаге (покрывается оксидной пленкой). Малореакционноспособиый; не реагирует с аодой, хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, водородом. Мономерных аквакатионов в растворе не образует. Пассивируется в сильноконцентрированных кислотах-окислителях. Реагирует с умеренно разбавленными серной и азотной кислотами, «царской водкой», кислородом, галогенами, халькогенами. Сплавляется со многими металлами. Получение см. 392^{6}, $405^{4,5}$, 431^{8}.

$$M_r = 208{,}980; \quad d_{(т)} = 9{,}790; \quad d_{(ж)} = 10{,}27^{(272)};$$
$$t_{пл} = 271{,}44° C; \quad t_{кип} = 1564° C.$$

1. $2Bi + 6H_2SO_4$(40%-я) $\xrightarrow{\tau}$ $Bi_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$.
2. $Bi + 4HNO_3$(разб.) = $Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $Bi + 3HCl$(конц.) + HNO_3(конц.) = $BiCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
4. $4Bi + 3O_2 = 2Bi_2O_3$ (500—1000° C, сгорание на воздухе).
5. $2Bi + 5F_2 = 2BiF_5$ (600—700° C),
   $2Bi + 3E_2 = 2BiE_3$ (200° C; E = Cl, Br, I).
6. $2Bi + 3E = Bi_2E_3$ (300—400° C, *p*; E = S, Se, Te).
7. $2Bi + 3Mg = Mg_3Bi_2$ (300—400° C),
   $Mg_3Bi_2 + 6HCl$(конц.) = $3MgCl_2 + 2BiH_3\uparrow$ (0° C).
8. $Bi + 3N_2O_4 = Bi(NO_3)_3 + 3NO$ (70—110° C).
9. $4Bi + 4H_2O + 3O_2 + 2CO_2 \xrightarrow{\tau} 2Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow$.
10. $2Bi + 3HgCl_2$(насыщ.) = $2BiCl_3 + 3Hg\downarrow$.

392. Bi_2O_3 — ОКСИД ВИСМУТА(III)

Бисмит. Желтовато-белый, при нагревании становится коричневым. При прокаливании сублимируется, термически устойчив. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Восстанавливается водородом и углеродом, окисляется пероксидами щелочных металлов, галогенами. Получение см. 391^{4}, 397^{1}, 405^{3}.

$$M_r = 465{,}96; \quad d = 8{,}90; \quad t_{пл} = 825° C; \quad t_{кип} = 1890° C.$$

1. $Bi_2O_{3(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2Bi^{III} + 6OH^-$; $pПР^{25} = 78{,}30$.
2. $Bi_2O_3 + 6HCl$(конц., гор.) = $2BiCl_3 + 3H_2O$.
3. $Bi_2O_3 + 3H_2SO_4$(40%-я) = $Bi_2(SO_4)_3 + 3H_2O$.
4. $Bi_2O_3 + 2HF$(конц.) = $2Bi(O)F\downarrow + H_2O$ (комн.).

5. $Bi_2O_3 + 3(NH_4)_2CO_3 \xrightarrow{\tau} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

6. $Bi_2O_3 + 3H_2 = 2Bi + 3H_2O$ (240—270° C),
$Bi_2O_3 + 3C(кокс) = 2Bi + 3CO$ (800—900° C).

7. $Bi_2O_3 + 6MOH(40\%\text{-й}) + 2E_2 = 2MBiO_3\downarrow + 4ME + 3H_2O$ (кип., M = Li, Na, K; E = Cl, Br).

8. $2Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + O_2 = 4NaBiO_3$ (450—600° C),
$2Bi_2O_3 + 6Na_2O_2 = 4Na_3BiO_4 + O_2$ (350—600° C, примесь Na_5BiO_5),
$Bi_2O_3 + 2Na_2O_2 + 2NaOH = 2Na_3BiO_4 + H_2O$ (400—500° C).

9. $Bi_2O_3 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2H_2\uparrow$ (катод) + $Bi_2O_5\downarrow$(анод) [в конц. KOH].

393. Bi_2O_5 — ОКСИД ВИСМУТА(V)

Красный (с коричневым оттенком), при умеренном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, при длительном стоянии под раствором отщепляет кислород. Из раствора осаждается в виде гидрата $Bi_2O_5 \cdot nH_2O$. Разлагается кислотами, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 392^9, 399^2.

$M_r = 497{,}96$; $d = 5{,}10$.

1. $2Bi_2O_5 = 2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + O_2$ (выше 350° C).
2. $Bi_2O_5 \cdot nH_2O = Bi_2O_5 + nH_2O$ (120° C, в атмосфере O_2).
3. $Bi_2O_5 \cdot nH_2O(\text{суспензия}) \xrightarrow{\tau} 2Bi(OH)_3\downarrow + O_2\uparrow + (n-3)H_2O$ (комн.).
4. $Bi_2O_5 + 10HCl(\text{конц., гор.}) = 2BiCl_3 + 2Cl_2\uparrow + 5H_2O$,
$Bi_2O_5 + 3H_2SO_4(\text{конц., гор.}) = Bi_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Bi_2O_5 + 2NaOH(\text{конц., хол.}) = 2NaBiO_3\downarrow + H_2O$.
6. $5Bi_2O_5 + 30HNO_3(\text{конц.}) + 4MnSO_4 = 10Bi(NO_3)_3 + 4HMnO_4 + 9H_2O +$
$+ 4H_2SO_4$.

394. $(Bi^{III}Bi^{V})O_4$ — ТЕТРАОКСИД ВИСМУТА(V)-ВИСМУТА(III)

Коричневый, при сильном нагревании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается сильными кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 393^1, 399^2.

$M_r = 481{,}96$; $d = 5{,}6$; $t_{пл} = 305°$ C.

1. $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 = 2Bi_2O_3 + O_2$ (500—550° C).
2. $(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 8HCl(\text{конц., гор.}) = 2BiCl_3 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 6H_2SO_4(\text{конц., гор.}) = 2Bi_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $5(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 30HNO_3(\text{конц.}) + 2MnSO_4 = 10Bi(NO_3)_3 + 2HMnO_4 +$
$+ 12H_2O + 2H_2SO_4$.

395. $Bi(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ВИСМУТА(III)

Белый, аморфный, при слабом нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Слабый восстановитель и окислитель. Получение см. 393^3, 397^6, 398^5.

$M_r = 260,00$; $d = 4,36$; рПР$^{25} = 35,52$.

1. $Bi(OH)_3 = BiO(OH) + H_2O$ (100° С).
2. $Bi(OH)_3 + 3HCl$(конц., гор.) $= BiCl_3 + 3H_2O$,
   $2Bi(OH)_3 + 3H_2SO_4$(40%-я) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6H_2O$,
   $Bi(OH)_3 + 3HNO_3$(конц.) $= Bi(NO_3)_3 + 3H_2O$.
3. $6Bi(OH)_3 + 6HClO_4$(конц.) $= [Bi_6(OH)_{12}](ClO_4)_6 + 6H_2O$.
4. $Bi(OH)_3 + HF$(конц.) $= Bi(O)F\downarrow + 2H_2O$.
5. $Bi(OH)_3 + 3NaOH$(конц.) $+ E_2 = NaBiO_3\downarrow + 2NaE + 3H_2O$ ($E = Cl, Br$),
   $Bi(OH)_3 + 3KOH$(конц.) $+ K_2S_2O_6(O_2) = KBiO_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$ (кип.).
6. $Bi(OH)_3 + 3KOH$(конц.) $+ 2KMnO_4 = KBiO_3\downarrow + 2K_2MnO_4 + 3H_2O$.
7. $2Bi(OH)_3 + 3NaOH$(конц.) $+ 3Na[Sn(OH)_3] = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$.

396. BiO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД ВИСМУТА

Белый, кристаллический, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 395[1].

$M_r = 241,99$; $t_{пл} = 415°$ С.

1. $2BiO(OH) = Bi_2O_3 + H_2O$ (500—600° С).
2. $BiO(OH)_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Bi^{III} + 3OH^-$; рПР$^{18} = 9,40$.
3. $BiO(OH) + 3HCl$(конц., гор.) $= BiCl_3 + 2H_2O$,
   $2BiO(OH) + 3H_2SO_4$(конц.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.
4. $BiO(OH) + 3NaOH$(конц.) $+ Cl_2 = NaBiO_3\downarrow + 2NaCl + 2H_2O$.
5. $2BiO(OH) + 3NaOH$(конц.) $+ 3Na[Sn(OH)_3] + 2H_2O = 2Bi\downarrow + 3Na_2[Sn(OH)_6]$.

397. Bi(NO₃)₃ — НИТРАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при слабом нагревании разлагается. Гидролизуется водой, твердый продукт гидролиза с условной формулой $BiNO_3(OH)_2$ в зависимости от условий имеет различный состав $(5—10)Bi_2O_3 \cdot (4–9)N_2O_5 \cdot (7–9)H_2O$ («жемчужные белила»). Кристаллогидрат $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ имеет строение $[Bi(H_2O)_3(NO_3)_3] \cdot 2H_2O$. Растворяется без образования осадка в разбавленной азотной кислоте и 10%-м растворе сахарозы. Реагирует со щелочами. Слабый восстановитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 391[2, 8], 395[2].

$M_r = 394,99$; $d = 2,83$(кр.); $t_{пл} = 75,5°$ С(кр.).

1. $2Bi(NO_3)_3 = 2Bi(NO_3)O$ {точнее, $[Bi_6O_6](NO_3)_6$} $+ 4NO_2 + O_2$ (200° С),
   $4Bi(NO_3)_3 = 2Bi_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (700° С).
2. $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O\downarrow \rightleftarrows Bi(NO_3)_3$(насыщ.) $+ 5H_2O$ (комн., в разб. HNO_3),
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O \xrightarrow{\tau} Bi(NO_3)_2OH + HNO_3 + 4H_2O$ (комн., над KOH),
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = BiNO_3(OH)_2 + 2HNO_3 + 3H_2O$ (80—110° С),
   $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O = Bi(NO_3)O + 2HNO_3 + 4H_2O$ (150° С, вак.).

3. $6Bi(NO_3)_3$(разб.) + $24H_2O$ (хол.) = $[Bi_6(OH)_{12}]^{6+} + 12H_3O^+ + 12NO_3^-$ (в разб. HNO_3).

4. $Bi(NO_3)_3 + 2H_2O = BiNO_3(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).

5. $Bi(NO_3)_3$ + 4HCl(конц., хол.) = $H[BiCl_4] + 3HNO_3$.

6. $Bi(NO_3)_3$ + 3NaOH(разб.) = $Bi(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.

7. $2Bi(NO_3)_3 + 2Na_2O_2 + 4NaOH = 2NaBiO_3 + 6NaNO_2 + 2H_2O + 3O_2$ (600° C),

$Bi(NO_3)_3$ + NaClO + 4NaOH(конц.) = $NaBiO_3\downarrow + 3NaNO_3 + NaCl + 2H_2O$ (кип.).

8. $Bi(NO_3)_3$ + 3KF(разб.) = $BiF_3\downarrow + 3KNO_3$ (в разб. HNO_3),

$Bi(NO_3)_3 + NaCl + H_2O = Bi(Cl)O\downarrow + NaNO_3 + 2HNO_3$.

9. $2Bi(NO_3)_3 + 3H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6HNO_3$.

10. $Bi(NO_3)_3 + H_3EO_4 = BiEO_4\downarrow + 3HNO_3$ (E = P, As).

11. $2Bi(NO_3)_3 + 2H_2O + 3Na_2CO_3 = Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 2CO_2\uparrow + 6NaNO_3$.

398. $Bi_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ВИСМУТА(III)

Белый, при нагревании иа воздухе разлагается, плавится под избыточиым давлением. Гидролизуется водой с образоваиием осадка. Химически растворяется в умеренно концентрированной серной кислоте. Реагирует с концентрированиой хлороводородной кислотой, щелочами. Получеиие см. 391[1], 392[3], 403[4], 405[2].

$M_r = 706{,}15$; $d = 5{,}08$; $t_{пл} = 710°$ C (*p*).

1. $Bi_2(SO_4)_3 = Bi_2(SO_4)O_2 + 2SO_3$ (выше 400° С).

2. $Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2BiSO_4(OH)\downarrow + H_2SO_4$.

3. $Bi_2(SO_4)_3$ + 8HCl(конц., хол.) = $2H[BiCl_4] + 3H_2SO_4$.

4. $Bi_2(SO_4)_3 + H_2SO_4$ (конц.) = $2Bi(HSO_4)SO_4$ (возможно, $H[Bi(SO_4)_2]$).

5. $Bi_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Bi(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

399. $NaBiO_3$ — ВИСМУТАТ НАТРИЯ

Желтый, термически устойчивый. Не растворяется в воде. При стоянии под горячим сильнощелочным раствором частично переходит в коричневый Na_3BiO_4, также нерастворимый в воде. Разлагается концентрированными кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 392[7, 8], 395[5], 397[7].

$M_r = 279{,}97$.

1. $NaBiO_3$ + 6HCl(конц., хол.) = $Na[BiCl_4] + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.

2. $2NaBiO_3 + 2HNO_3$(разб., хол.) = $(n-1)H_2O = Bi_2O_5 \cdot nH_2O\downarrow + 2NaNO_3$,

$4NaBiO_3 + 4HNO_3$(коиц.) = $2(Bi^{III}Bi^{V})O_4 + 4NaNO_3 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

3. $NaBiO_3$ + 2NaOH(40%-й) $\xrightarrow{\tau}$ $Na_3BiO_4\downarrow + H_2O$ (кип.).

4. $10NaBiO_3 + 16H_2SO_4 + 4MnSO_4 = 5Bi_2(SO_4)_3 + 4HMnO_4 + 14H_2O + 5Na_2SO_4$,

$6NaBiO_3 + 4H_2SO_4 + 4KCr(SO_4)_2 = 3Bi_2(SO_4)_3 + 2K_2Cr_2O_7 + 3Na_2SO_4 + 4H_2O$.

400. BiF_3 — ФТОРИД ВИСМУТА(III)

Белый с серым оттенком, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде, фтороводородной кислоте. Образует кристаллогидрат $BiF_3 \cdot H_2O$. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Гидролизуется горячей водой с образоваинием осадка. Реагирует с концентрированной серной кислотой, окисляется фтором. Образует фторокомплексы. Получение см. 397^8, 403^7.

$M_r = 265{,}97$; $d = 5{,}32$; $t_{пл} = 727°$ C; $t_{кип} = 900°$ C.

1. $BiF_3 + H_2O$(гор.) $= Bi(O)F\downarrow + 2HF$.
2. $2BiF_3 + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6HF\uparrow$.
3. $BiF_3 + F_2 = BiF_5$ (460—550° C).
4. $BiF_3 + MF$(конц.) $= M[BiF_4]$ ($M = K^+, NH_4^+$).

401. BiF_5 — ФТОРИД ВИСМУТА(V)

Белый, очень гигроскопичный, летучий, при прокаливании разлагается. Реагирует с водой (выделение озона), кислотами, щелочами. Сильный окислитель и фторагент. Образует фторокомплексы. Получение см. 391^5, 400^3.

$M_r = 303{,}97$; $d = 5{,}4$; $t_{пл} = 151°$ C; $t_{кип} = 230°$ C.

1. $BiF_5 = BiF_3 + F_2$ (725—800° C).
2. $3BiF_5 + 3H_2O$(хол.) $= 3BiF_3\downarrow + O_3\uparrow + 6HF$,
   $3BiF_5 + 6H_2O$(гор.) $= 3Bi(O)F\downarrow + O_3\uparrow + 12HF$.
3. $BiF_5 + 2HCl$(конц., гор.) $+ H_2O = Bi(O)F\downarrow + Cl_2\uparrow + 4HF$.
4. $BiF_5 + 6NaOH$(коиц.) $= NaBiO_3\downarrow + 5NaF + 3H_2O$.
5. $2BiF_5 + C$(графит) $= CF_4 + 2BiF_3$ (170° C).
6. $BiF_{5(ж)} + KF = K[BiF_6]$.

402. $BiCl_3$ — ХЛОРИД ВИСМУТА(III)

Белый, летучий при умеренном нагревании, термически устойчивый. Гидролизуется водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Образует хлорокомплексы. Получение см. 391^5, 392^2, 395^2.

$M_r = 315{,}34$; $d = 4{,}75$; $t_{пл} = 232°$ C; $t_{кип} = 441°$ C.

1. $BiCl_3 \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows BiCl_3$(насыщ.) $+ H_2O$ (комн., в разб. HCl).
2. $BiCl_3 + H_2O = BiCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип. в разб. HCl),
   $BiCl(OH)_2 = Bi(Cl)O + H_2O$ (260—280° C).
3. $BiCl_3 + HCl$(20%-я, хол.) $= H[BiCl_4]_{(р)}$,
   $2H[BiCl_4]_{(р)} + HCl$(20%-я, хол.) $\rightleftarrows H_3[Bi_2Cl_9]_{(р)}$,
   $H[BiCl_4]_{(р)} + 3HCl$(36%-я, хол.) $= H_3[BiCl_6]_{(р)}$,
   $H[BiCl_4]_{(р)} = BiCl_3 + HCl$ (кип. в конц. HCl).
4. $2BiCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).

5. $BiCl_3 + 2NaOH$(конц.) = $Bi(Cl)O\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
6. $2BiCl_3 + O_2 = 2Bi(Cl)O + 2Cl_2$ (250—350° C).
7. $BiCl_3 + NO_2 = Bi(Cl)O + NO + Cl_2$ (200—300° C).
8. $BiCl_3 + 3HI$(разб.) = $BiI_3\downarrow + 3HCl$.
9. $BiCl_3 \xrightarrow{KCl} K_2[Bi_2Cl_8], K_2[BiCl_5], K_3[BiCl_6]$ (250—300° C).

403. Bi(Cl)O — ОКСИД-ХЛОРИД ВИСМУТА

Бисмоклит. Белый, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается $BiCl(OH)_2$. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается углеродом в присутствии карбоната натрия. Получение см. 397[8], 402[2, 6].

$M_r = 260,43$; $d = 7,72$; $t_{пл} = 232,5°$ С.

1. $3Bi(Cl)O = Bi_2O_3 + BiCl_3$ (575—600° C).
2. $Bi(Cl)O_{(т)} + H_2O = BiCl(OH)_2\downarrow$,
   $BiCl(OH)_2$(суспензия) $\rightleftarrows Bi^{III} + Cl^- + 2OH^-$; $рПР^{25} = 35,47$.
3. $Bi(Cl)O + 3HCl$(конц., хол.) $\xrightarrow{\tau} H[BiCl_4] + H_2O$.
4. $2Bi(Cl)O + 3H_2SO_4$(конц.) = $Bi_2(SO_4)_3 + 2H_2O + 2HCl\uparrow$ (кип.).
5. $6Bi(Cl)O + 6HClO_4$(конц.) + $6H_2O = [Bi_6(OH)_{12}](ClO_4)_6\downarrow + 6HCl$ (0° C).
6. $2Bi(Cl)O + 2NaOH$(конц., гор.) = $Bi_2O_3 + 2NaCl + H_2O$.
7. $Bi(Cl)O + 3HF_{(г)} = BiF_3 + H_2O + HCl$ (300° C).
8. $4Bi(Cl)O + 3C$(кокс) + $2Na_2CO_3 = 4Bi + 5CO_2 + 4NaCl$ (300—400° C).

404. BiI₃ — ИОДИД ВИСМУТА(III)

Темно-коричневый (почти черный), при нагревании возгоняется и разлагается. Не растворяется в холодной воде. Гидролизуется горячей водой с образованием осадка. Реагирует с концентрированными кислотами, частично реагирует со щелочами, иодом. Образует иодокомплексы. Получение см. 391[5], 402[8].

$M_r = 589,69$; $d = 5,778$; $t_{пл} = 407,7°$ С;
$t_{кип} = 542°$ С(разл.); $рПР^{18} = 18,09$.

1. $BiI_3 = BiI + I_2$ (выше 542° C).
2. $BiI_3 + H_2O$(гор.) = $Bi(I)O\downarrow + 2HI$.
3. $BiI_3 + HI$(конц., хол.) = $H[BiI_4]$.
4. $8BiI_3 + 15H_2SO_4$(конц., гор.) = $4Bi_2(SO_4)_3 + 12I_2\downarrow + 3H_2S\uparrow + 12H_2O$.
5. $2BiI_3 + 12HNO_3$(конц., гор.) = $2Bi(NO_3)_3 + 3I_2\downarrow + 6NO_2\uparrow + 6H_2O$.
6. $BiI_{3(т)} + 2NaOH$(конц.) $\rightleftarrows Bi(I)O\downarrow + 2NaI + H_2O$.
7. $BiI_{3(т)} + 3I_2 \rightleftarrows Bi[I(I)_2]_{3(р)}$ (в разб. HI).
8. $BiI_3 + KI$(конц.) = $K[BiI_4]$ (желт.),
   $K[BiI_4]_{(р)} = KI + BiI_3\downarrow$ (разбавление водой).

405. Bi_2S_3 — СУЛЬФИД ВИСМУТА(III)

Висмутин. Коричнево-черный, при прокаливании разлагается. Не растворяется в воде, не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, медленно реагирует с карбонатом аммония в растворе. Окисляется кислородом, восстанавливается железом. Получение см. 391^6, 397^9.

$$M_r = 514{,}16; \quad d = 6{,}38; \quad t_{пл} = 685° \text{ C(разл.)}; \quad рПР^{25} = 104{,}05.$$

1. $Bi_2S_3 = 2BiS + S$ (выше 685° С).
2. $Bi_2S_3 + 12H_2SO_4$ (конц., гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $Bi_2(SO_4)_3 + 12SO_2\uparrow + 12H_2O$ (кип.).
   $Bi_2S_3 + 24HNO_3$(конц., гор.) $= Bi_2(SO_4)_3 + 24NO_2 + 12H_2O$.
3. $2Bi_2S_3 + 9O_2 = 2Bi_2O_3 + 6SO_2$ (выше 400° С).
4. $Bi_2S_3 + 3Fe = 2Bi + 3FeS$ (1000° С).
5. $4Bi_2S_3 + 12Na_2CO_3 = 8Bi + 9Na_2S + 3Na_2SO_4 + 12CO_2$ (700—800° С).
6. $Bi_2S_3 + 3(NH_4)_2CO_3 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} Bi_2CO_3(OH)_4\downarrow + 6NH_3\uparrow + 2CO_2\uparrow +$
   $+ 3H_2S\uparrow$ (кип.).
7. $Bi_2S_3 + Na_2S = 2Na[BiS_2]$ (600—800° С).

ЭЛЕМЕНТЫ VIA-ГРУППЫ

КИСЛОРОД

406. O_2 — ДИКИСЛОРОД

Неметалл. Бесцветный газ, в жидком состоянии - светло-голубой, в твердом синий. Жидкий O_2 кипит при более высокой температуре, чем N_2. Составная часть воздуха; содержание O_2 20,95% (об.), 23,15% (масс.) [M_r (воздух) = 28,966; ρ (воздух) = 1,293 г/л (н.у.)]. Плохо растворяется в воде (несколько лучше, чем N_2). Реакционноспособный, особенно при повышенных температурах; реагирует с большинством металлов и неметаллов, окисляет многие неорганические соединения. Хемосорбируется на Pt-черни, активном угле. Очень реакционноактивен как окислитель атомный кислород O^0 (в большей степени, чем O_3), образующийся при термическом разложении многих соединений или получаемый искусственно из молекулярного кислорода O_2 непосредственно в зоне реакции. Природный кислород содержит изотоп ^{16}O (с примесями ^{17}O, ^{18}O). Получение в промышленности — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении, электролиз воды (5^{21}) и расплава щелочи (28^{32}); в лаборатории — см. $26^{3,8}$, 52^1, 132^1, $260^{1,4}$, $408^{1,14}$, 497^1, 501^1, 595^1, 789^{14}, $798^{1,7}$.

$$M_r = 31{,}998; \quad d_{(т)} = 1{,}288^{(-219)}; \quad d_{(ж)} = 1{,}14^{(-183)};$$
$$\rho = 1{,}42895 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -218{,}7° \text{ C}; \quad t_{кип} = -182{,}962° \text{ C};$$
$$v_s = 4{,}89^{(0)}, 3{,}10^{(20)}, 1{,}78^{(80)}.$$

1. $O_2 \rightleftarrows 2O^0$ (электрич. разряд; УФ-облучение; выше 2000° С),

$O_2 + O^0 \rightleftarrows O_3$.

2. $O_2 \xrightarrow{H_2} HO_2, H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4$ (–196° С, электрич. разряд).

3. $O_2 + 2H_2 = 2H_2O$ (550° С, сгорание H_2 в O_2)

элементарные акты: $O_2 + H_2 = 2OH^0$, $OH^0 + H_2 = H_2O + H^0$, $H^0 + O_2 = OH^0 + O^0$, $O^0 + H_2 = OH^0 + H^0$.

4. $O_2 + 2H^0(Zn, \text{разб. } HCl) = H_2O_2$.

5. $O_2 + F_2 = O_2F_2$ (–183° С, электрич. разряд),

$O_2 + N_2 \rightleftarrows 2NO$ (электрич. разряд).

6. $O_2 + S = SO_2$ (сгорание на воздухе),

$5O_2 + 4P(\text{красн.}) = P_4O_{10}$ (сгорание на воздухе).

7. $O_2 + C(\text{графит}) = CO_2$ (600—700° С, сжигаиие на воздухе),

$O_2 + 2C(\text{графит}) = 2CO$ (выше 1000° С).

8. $O_2(\text{воздух}) + 4Li = 2Li_2O$ (выше 200° С, примесь Li_2O_2).

9. $O_2 + 2Na = Na_2O_2$ (сжигание на воздухе, примесь Na_2O),

$O_2 + Na_2O_2 = 2NaO_2$ (400° С, p).

10. $O_2(\text{воздух}) + K = KO_2$ (примесь K_2O_2),

$O_2(\text{воздух}) + M = MO_2$ (M = Rb, Cs).

11. $O_2 + 2Mg = 2MgO$ (сгорание на воздухе),

$3O_2 + 4Al = 2Al_2O_3$ (сгорание на воздухе).

12. $2Ca + O_2 = 2CaO$ (выше 300° С).

13. $2O_2 + 3Ba = 2BaO + BaO_2$ (сгорание на воздухе),

$O_2 + 2Ba = 2BaO$ (выше 800° С),

$O_2 + 2BaO = 2BaO_2$ (до 500° С),

$O_2 + BaO_2 = Ba(O_2^-)_2$ (до 100° С, p).

14. $O_2 + 2Zn = 2ZnO$ (сгорание на воздухе),

$O_2 + 4Cu = 2Cu_2O$ (160—250° С).

15. $O_2 + 4Fe(OH)_2(\text{суспензия}) = 4FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$,

$O_2 + 4Cr(OH)_2 + 2H_2O = 4Cr(OH)_3\downarrow$.

16. $O_2 + H_2SO_4(\text{разб.}) + Pb = PbSO_4\downarrow + H_2O_2$,

$O_2 + 4H_2O + 2TiCl_3 + 2HCl = H_2O_2 + 2H_2[TiCl_4(OH)_2]$,

$O_2 + 2H[SnCl_3] + 6HCl(\text{разб.}) = 2H_2[SnCl_6] + 2H_2O$.

17. $11O_2 + 4Fe(S_2) = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ (обжиг на воздухе).

18. $O_2 + 2Co(NO_3)_2 + 10(NH_3 \cdot H_2O) = [Co_2(NH_3)_{10}\,(\mu\text{-}O_2^{2-})]\,(NO_3)_4] + 10H_2O$.

19. $O_2 + HemFe = [HemFe \longleftarrow O = O]$

(HemFe — гем-группа гемоглобина крови).

20. $O_2 + PtF_6 = (O_2^+)[PtF_6]$,

$O_2 + E + 3F_2 = (O_2^+)[EF_6]$

(150—500° С, p; E = As, Sb, Bi, Nb, Ru, Rh, Pt, Au).

407. O_3 — ОЗОН

Светло-синий газ, в жидком состоянии — темно-голубой, в твердом — темно-фиолетовый (до черного). Может оставаться в состоянии переохлажденной жидкости до –250° С. Плохо растворяется в воде, лучше — в тетрахлориде углерода и различных фторхлоруглеродах. Очень сильный окислитель (значительно сильнее, чем O_2, но слабее, чем O^0); реагирует со щелочами, металлами при комнатной температуре (кроме Sn, Ni, Pt, Cu и Au). Образуется в атмосфере при УФ-облучении из O_2 (406[1]) или в специальном приборе — озонаторе. См. также 409[2].

$$M_r = 47{,}997; \quad d_{(т)} = 1{,}73^{(-193)}; \quad d_{(ж)} = 1{,}46^{(-112)};$$
$$\rho = 2{,}144 \text{ г/л (н.у.)}; \quad t_{пл} = -192{,}7° C; \quad t_{кип} = -111{,}9° C;$$
$$v_s = 49{,}4^{(0)}, 45{,}4^{(18)}.$$

1. $O_3 \rightleftarrows O_2 + O^0$ (УФ-облучение),
   $O_3 + O^0 = 2O_2$ (кат. NO, Cl_2, Pt, CuO, $CClF_3$ при УФ-облучении).
2. $2O_3 = 3O_2$ (250° С, кат. MnO_2),
   $2O_{3(р)} \xrightarrow{\tau} 3O_{2(р)}$ (комн.).
3. $O_3 + H_2O_2 = 2O_2 + H_2O$.
4. $2O_3 + 2H^0 = 2HO_2 + O_2$ (–196° С; примеси H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4).
5. $O_3 + M_2O_2 = MO_3 + MO_2$ (M = K, Rb, Cs; в жидк. CCl_2F_2),
   $O_3 + MO_2 = MO_3 + O_2$ (комн.).
6. $O_3 + MOH = MO_3 + OH^0$ (M = K, Rb, Cs; в жидк. NH_3),
   $4O_3 + 4MOH = 4MO_3 + O_2 + 2H_2O$ (комн.).
7. $O_3 + 4NH_{3(ж)} + Li = [Li(NH_3)_4]O_3$ (–40° С).
8. $O_3 + NO = NO_2 + O_2$ (разрушение озонового слоя атмосферы Земли).
9. $O_3 + H_2O + 2KI = I_2\downarrow + O_2\uparrow + 2KOH$,
   $3O_3 + KI = KIO_3 + 3O_2\uparrow$ (в гор. конц. KOH).
10. $2O_3 + 2Ag = (Ag^{I}Ag^{III})O_2 + 2O_2$ (комн.).
11. $O_3 + H_2S_{(г)} = SO_2 + H_2O$,
    $4O_3 + 3H_2S_{(р)} = 3H_2SO_4$.
12. $4O_3 + 3PbS = 3PbSO_4$ (комн.).
13. $O_3 + Mn(NO_3)_2 + H_2O = MnO_2\downarrow + O_2\uparrow + 2HNO_3$.

408. H_2O_2 — ПЕРОКСИД ВОДОРОДА

Бесцветная вязкая жидкость (в толстом слое — светло-голубая). Разлагается на свету и примесями, стабилизируется добавками H_2SO_4, H_3PO_4, $Na_4P_2O_7$. Перегоняется в вакууме без разложения. Лучше, чем вода, растворяет KCl, Na_2SO_4, K_2SO_4, хуже — NaCl, $NaNO_3$. Неограниченно смешивается с водой, образуя слабокислотный раствор; в химических лабораториях обычно используют 30%-й раствор (пергидроль). Гидрат $H_2O_2 \cdot 2H_2O$ имеет ионное строение $H_3O^+[H_2O_2(OH)]^-$. Проявляет окислительно-восстановительные свойства, окислительиая функция преобладает. Получение см. 132[4], 439[2], 440[3, 5]; современный

промышленный способ синтеза безводного H_2O_2 — автоокисление 2-этилантрагидрохинона кислородом воздуха.

$M_r = 34{,}01$; $d_{(т)} = 1{,}71^{(-20)}$; $d_{(ж)} = 1{,}448^{(20)}$;

$t_{пл} = -0{,}43°$ C; $t_{кип} = +150°$ C(разл.).

1. $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$ (выше 150° C или комн., кат. NaOH, MnO_2, Pt, Cu).
2. $H_2O_2 \cdot 2H_2O_{(т)} = H_2O_2 + 2H_2O$ (выше −50° C).
3. H_2O_2(разб.) + $H_2O \rightleftarrows HO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}62$.
4. H_2O_2(разб.) + NaOH(разб.) = $NaHO_2 + H_2O$,
   H_2O_2(конц.) + $Ba(OH)_2 = BaO_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $2H_2O_2$(гор.) + $H_2O + 2LiOH = Li_2O_2 \cdot H_2O_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (в этаноле).
6. $H_2O_2 + H_2SO_4 + 2KI = I_2\downarrow + 2H_2O + K_2SO_4$,
   $H_2O_2 + 2KI = I_2\downarrow + 2KOH$,
   $3H_2O_2 + KI = KIO_3 + 3H_2O$ (в конц. KOH).
7. $H_2O_2 + H_2SO_4 + 2FeSO_4 \xrightarrow{\tau} Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$,
   $H_2O_2 + KNO_2 \xrightarrow{\tau} KNO_3 + H_2O$ (в разб. H_2SO_4).
8. $4H_2O_2$ + PbS (черн.) = $PbSO_4$ (бел.) + $4H_2O$,
   $H_2O_2 + Na_2SO_3 = Na_2SO_4 + H_2O$.
9. $H_2O_2 + NaOH + Na[Sn(OH)_3] = Na_2[Sn(OH)_6]$,
   $3H_2O_2 + 2Na_3[Cr(OH)_6] = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 2NaOH$.
10. H_2O_2 (конц.) + $Mn(OH)_2 = MnO_2\downarrow + 2H_2O$.
11. $2H_2O_{2(ж)} + N_2H_4 = N_2\uparrow + 4H_2O$.
12. $H_2O_2 + O_3 = 2O_2\uparrow + H_2O$,
    $H_2O_2 + Cl_2$(насыщ.) = $O_2\uparrow + 2HCl$.
13. $H_2O_2 + Ag_2O = 2Ag\downarrow + O_2\uparrow + H_2O$,
    $H_2O_2 + 2Hg(NO_3)_2 = O_2\uparrow + Hg_2(NO_3)_2 + 2HNO_3$.
14. $2H_2O_2 + Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + 2H_2O + 2O_2\uparrow$,
    $5H_2O_2 + 3H_2SO_4 + 2KMnO_4 = 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4$.
15. $H_2O_2 + TiSO_4(OH)_2 + K_2SO_4 = \underset{\text{желто-оранж.}}{K_2[Ti(SO_4)_2(O_2^{2-})]} + 2H_2O$ (в разб. KOH),
    $H_2O_2 + TiSO_4(OH)_2 + 2H_2O = \underset{\text{желт.}}{[Ti(H_2O)_4(O_2^{2-})]SO_4}$ (в разб. H_2SO_4).
16. $3H_2O_{2(ж)} \rightleftarrows 2HO_2 + 2H_2O$ (комн., кат. Ti^{III}, Fe^{II}, Ce^{IV}).

409. OF_2 — ДИФТОРИД КИСЛОРОДА

Светло-желтый (почти бесцветный) газ, устойчив на свету, при нагревании разлагается. В жидком состоянии хорошо растворяет воздух. Плохо растворяется в холодной воде, медленно реагирует с ней. Сильный окислитель; реагирует со щелочами, аммиаком, гидразином. Получение см. 479^4.

$M_r = 54{,}00$; ρ = 2,421 г/л (н.у.); $t_{пл} = -223{,}8°$ C;

$t_{кип} = -144{,}8°$ C; $v_s = 6{,}8^{(0)}, 40^{(18)}$.

1. $2OF_2 = O_2 + 2F_2$ (выше 200° С).
2. $4OF_2 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2O_3 + O_2 + 8HF$ (комн.),
$OF_2 + H_2O$(пар) $= O_2 + 2HF$ (выше 250° С).
3. $OF_2 + 4HE = H_2O + 2E_2 + 2HF$ (до 0° С; E = Cl, Br, I).
4. $OF_2 + 2NaOH$(разб., гор.) $= O_2\uparrow + 2NaF + H_2O$.
5. $OF_2 + 2H_2 = H_2O + 2HF$ (комн.).
6. $3OF_2 + 4NH_3 = 3H_2O + 6HF + 2N_2$ (200° С).
7. $2OF_2 + F_2 + N_2H_4 = 2NF_3 + 2H_2O$ (150° С).
8. $2OF_2 + 2Xe = 2XeF_2 + O_2$ (выше 25° С).
9. $OF_2 + 2ClF_3 = ClOF_3 + ClF_5$ (комн.).
10. $4OF_2 + 2EF_5 = 2(O_2^+)[EF_6] + 3F_2$
(E = P, As, Sb, Bi, Nb, Ta, Ru, Rh, Pt, Au).

410. O_2F_2 — ДИФТОРИД ДИКИСЛОРОДА

Темно-красная жидкость, коричневый газ. Термически неустойчивый, разлагается при кипении. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 406[5].

$M_r = 69{,}99$; $d = 1{,}45^{(-58)}$; $t_{пл} = -163°$ С;

$t_{кип} = -57°$ С(разл.).

1. $O_2F_2 = O_2 + F_2$ (выше –57° С).
2. $O_2F_2 + H_2O = 2HF + 3O^0$ (от –100 до 0° С).
3. $O_2F_2 + 2HE = 2HF + E_2 + O_2$ (до 0° С; E = Cl, Br, I).
4. $2O_2F_2 + 4NaOH$(разб.) $= 4NaF + 2H_2O + 3O_2\uparrow$ (комн.).
5. $O_2F_2 + 3H_2 = 2H_2O + 2HF$ (комн.).
6. $O_2F_2 + Xe = XeF_2 + O_2$ (–60° С).
7. $O_2F_2 + ClF = ClO_2F_3$ (–78° С).
8. $2O_2F_{2(ж)} + 2EF_5 = 2(O_2^+)[EF_6] + F_2$ (E = P, As, Sb, Bi).

411. $(O_2^+)[PtF_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) ДИОКСИГЕНИЛА

Оранжевый, летучий при слабом нагревании, термически неустойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Химически поглощает из воздуха ксенон и радон. Очень сильный окислитель. Получение см. 406[20], 409[10].

$M_r = 341{,}07$; $t_{пл} = 219°$ С(*р*).

1. $2(O_2^+)[PtF_6] = 2PtF_5 + F_2 + 2O_2$ (≈100° С).
2. $2(O_2^+)[PtF_6] + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + 3O_2\uparrow + 6HF$.
3. $2(O_2^+)[PtF_6] + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + 3O_2\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2(O_2^+)[PtF_6] + 16NaOH$(конц., гор.) $= 2Na_2[Pt(OH)_6] + 3O_2\uparrow + 12NaF + 2H_2O$.

5. $(O_2^+)[PtF_6] + 5H_2 = Pt + 6HF + 2H_2O$ (50—70° С).

6. $2(O_2^+)[PtF_6] + Xe = (Xe^{2+})[PtF_6]_2 + 2O_2$ (комн.),

$2(O_2^+)[PtF_6] + Rn = (RnF^+)[PtF_6] + 2O_2 + PtF_5$ (комн.).

СЕРА

412. S — СЕРА

Халькоген, неметалл. Желтая, существует в двух аллотропных модификациях (ромбическая α-сера, моноклинная β-сера) и в аморфной форме (пластическая сера). В кристаллическом состояиии построена из неплоских циклических молекул S_8. Плохо растворяется в этаноле, хорошо — в сероуглероде и жидком аммиаке (красный раствор). Не реагирует с жидкой водой, иодом. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами, подвергается дисмутации в растворах щелочей и гидрата аммиака. Реагирует с металлами, водородом, кислородом, галогенами. Получение в промышленности — из природных месторождений самородной серы, см. также 413[9, 11, 19], 415[4, 21, 22], 424[15, 16].

$M_r = 32{,}066$; $d = 2{,}07(\alpha), 1{,}96(\beta)$; $t_{пл} = 119{,}3°$ С;

$t_{кип} = 444{,}674°$ С; $t(\alpha \longrightarrow \beta) = 95{,}5°$ С.

1. $3S + 2H_2O(пар) = 2H_2S + SO_2$ (выше 400° С).
2. $S + 2H_2SO_4(конц.) = 3SO_2 + 2H_2O$ (кип.),
   $S + 6HNO_3(конц.) = H_2SO_4 + 6NO_2 + 2H_2O$ (кип.).
3. $4S + 6NaOH(конц.) = Na_2SO_3S + 2Na_2S + 3H_2O$ (кип., примесь Na_2SO_3),
   $4S + 4(NH_3 \cdot H_2O$ [конц., гор.] $= (NH_4)_2SO_3S + 2NH_4HS + H_2O$.
4. $S + H_2 = H_2S$ (150—200° С).
5. $S + O_2 = SO_2$ (280—360° С, сгорание на воздухе, примесь SO_3).
6. $S + 3F_2 = SF_6$ (комн.).
7. $S + Cl_2 = SCl_2$ (до 20° С),
   $2S + Cl_2 = S_2Cl_2$ (125—130° С),
   $2S + 2Cl_2 + O_2 = 2SCl_2O$ (180—200° С, кат. активный уголь).
8. $2S + Br_2 = S_2Br_2$ (100° С, *p*).
9. $2S + C(графит) = CS_2$ (700—800° С).
10. $S + 2Cl_2 + 4NaF = SF_4 + 4NaCl$ (200—300° С, *p*).
11. $S + 2HI_{(г)} = I_2 + H_2S$ (500° С).
12. $3S + 2SCl_2O_{2(ж)} = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (кат. $AlCl_3$).
13. $S + 4CoF_3 = 4CoF_2 + SF_4$ (350—400° С).
14. $3S_{(ж)} + 2AgF = Ag_2S + S_2F_2$ [изомер $(-SF)_2$],
    $3S + NF_3 = S(N)F + S_2F_2$ [изомер $S(S)F_2$] (400° С, вак.).
15. $S + 2Na = Na_2S$ (выше 130° С),
    $3S + 2Al = Al_2S_3$ (150—200° С).
16. $(n-1)S + Na_2S_{(p)} = Na_2(S_n)$ [кип.],
    $S + Na_2SO_3(конц.) = Na_2SO_3S$ (кип.).

17. $3S + SO_2 = 2S_2O$ [точнее, S(S)O] (выше 100° C, вак., электрич. разряд),
$2S + CuO = Cu + S_2O$ [точнее, S(S)O] (150—200° C, вак.).

18. $10S + 12AgI + 16NH_{3(ж)} = S_4N_4 + 6Ag_2S\downarrow + 12NH_4I$.

19. $8S + 6SO_3 + H_2SO_4$(безводн.) $=(S_8^{2+})(HS_3O_{10})_2\downarrow + SO_2\uparrow$ (на холоду).

20. $S \xrightarrow[-EF_3]{EF_5,\ HF_{(ж)}} (S_{16}^{2+})[EF_6]_2, (S_8^{2+})[EF_6]_2, (S_4^{2+})[EF_6]_2$ (E = As, Sb).

21. $S_{8(г)} \xrightarrow{550°C} S_{6(г)} \xrightarrow{650°C} S_{4(г)} \xrightarrow{900°C} S_{2(г)} \xrightarrow{1500-2700°} S_{(г)}$.

413. H_2S — СЕРОВОДОРОД

Моносульфан, родоначальник гомологического ряда сульфанов H_2S_n ($n = 1 \div 8$). Бесцветный газ, термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде, слабая кислота. Насыщенный (≈ 0,1 М) раствор называют «сероводородной водой», при стоянии на воздухе мутнеет (ингибитор — сахароза). Нейтрализуется щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кислотами-окислителями, галогенами, кислородом, типичными окислителями, диоксидом серы. Вступает в реакции обмена. Получение см. 118[3, 4], 138[4, 6, 11], 139[4, 5], 172[1, 2], 412[4, 11], 415[14], 424[18], 836[2].

$$M_r = 34{,}08;\quad \rho = 1{,}539 \text{ г/л (н.у.)};\quad t_{пл} = -85{,}54° C;$$
$$t_{кип} = -60{,}35° C;\quad k_s = 0{,}71^{(0)}, 0{,}39^{(20)}, 0{,}14^{(80)};$$
$$v_s = 467^{(0)}, 258{,}2^{(20)}, 91{,}7^{(80)};\quad K_s = {}^{(-70)} = 1 \cdot 10^{-33}.$$

1. $H_2S = H_2 + S$ (400—1700° C).
2. $8H_2S \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) $= 8H_2S + 46H_2O$ (выше 0° C).
3. $H_2S + H_2O \rightleftarrows HS^- + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}98$,
$HS^- + H_2O \rightleftarrows S^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}91$.
4. $H_2S + H_2SO_4$(конц.) $= S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.),
$H_2S + 3H_2SO_4$(конц.)$= 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
5. H_2S(насыщ.) $+ 2HNO_3$(конц., хол.) $= S\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
$H_2S + 8HNO_3$(конц.) $= H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
6. $H_2S + NaOH$(разб.) $= NaHS + H_2O$,
$H_2S + 2NaOH$(конц.) $= Na_2S + 2H_2O$.
7. H_2S(насыщ.) $+ NH_3 \cdot H_2O = NH_4HS + H_2O$.
8. $H_2S + 2NH_{3(ж)} = (NH_4)_2S$ (– 40° C).
9. $2H_2S$(насыщ.) $+ O_2 = 2S\downarrow + 2H_2O$ (на свету),
$2H_2S + 3O_2 = 2SO_2 + 2H_2O$ (250—300° C, сгорание на воздухе).
10. $H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O = H_2SO_4 + 8HCl$.
11. H_2S(насыщ.) $+ E_2 = S\downarrow + 2HE$ (E = Br, I).
12. $2H_2S + 2Na = 2NaHS + H_2$ (150° C).
13. $H_2S + Sn = SnS + H_2$ (400—450° C).
14. $H_2S + ZnO = ZnS + H_2O$ (800—1000° C).

15. H_2S(насыщ.) + Na_2CO_3 = $NaHS$ + $NaHCO_3$.

16. H_2S(насыщ.) + $2AgNO_3$ = $Ag_2S\downarrow$ + $2HNO_3$,
H_2S(насыщ.) + MCl_2 = $MS\downarrow$ + $2HCl$ (M = Pb, Cu, Cd, Hg).

17. $3H_2S$(насыщ.) + $2KMnO_4$ = $2MnO_2\downarrow$ + $3S\downarrow$ + $2H_2O$ + $2KOH$,
$3H_2S$(насыщ.) + $4H_2SO_4$ (разб.) + $K_2Cr_2O_7$ = $3S\downarrow$ + $Cr_2(SO_4)_3$ + $7H_2O$ +
+ K_2SO_4.

18. $H_2S + SO_2 = H_2S_2O_2$ (– 70° С),
$2H_2S_{(г)} + SO_{2(г)} = 3S + 2H_2O$ (комн., кат. H_2O).

19. $H_2S_{(г)} \xrightarrow{SO_{2(р)},\ H_2O}$ S(коллоид), $H_2S_nO_6$.

20. $2H_2S$ + 6NaOH(конц.) + $4SO_2$ = $3Na_2SO_3S$ + $5H_2O$.

21. Процесс удлинения цепи
$2H_2S_{(ж)} + S_nCl_2 = H_2S_{n+2} + 2HCl$
Примеры: $2H_2S + SCl_2 = H_2S_3 + 2HCl$,
$2H_2S + S_2Cl_2 = H_2S_4 + 2HCl$,
$2H_2S + S_3Cl_2 = H_2S_5 + 2HCl$,
$2H_2S + S_5Cl_2 = H_2S_7 + 2HCl$.

22. $H_2S + M(C_2H_5O) = MHS\downarrow + C_2H_5OH$ (M = Li, Na, K; в эфире).

23. $H_2S + SO_3 = H_2SO_3S$ (до –5° С, в эфире),
$H_2S + HSO_3Cl = H_2SO_3S + HCl$ (до– 80° С).

24. $H_2S + SbF_{5(ж)} + HF = (H_3S^+)[SbF_6]$.

25. $2H_2S_{(ж)} \rightleftarrows H_3S^+ + HS^-$.

414. H_2S_n — ПОЛИСУЛЬФАНЫ

Смесь H_2S_n ($n = 2 \div 8$) — желтая (с зеленоватым оттенком) вязкая жидкость ($d \approx 1,7^{(20)}$). Смесь H_2S_n практически не растворяет воду и сама мало растворяется в воде (расслаивание). Все H_2S_n имеют цепное строение $HS(S_{n-2})SH$. Насыщенный раствор неустойчив (ингибитор HCl). Реагируют с кислотами-окислителями, разлагаются щелочами. Низшие H_2S_n хорошо растворяют серу (без образования высших H_2S_n). Получение смеси H_2S_n см. 41^3, чистых H_2S_n(n = = 2÷4) —414^2, высших H_2S_n — 413^{21}, 414^8.

H_2S_2: $M_r = 66,15$; $d = 1,334^{(20)}$; $t_{пл} = -89,6°$ С;

$t_{кип} = +70,7°$ С;

H_2S_3: $M_r = 98,21$; $d = 1,491^{(20)}$; $t_{пл} = -54°$ С;

$t_{кип} = +69°$ С (вак.);

H_2S_4: $M_r = 130,28$; $d = 1,582^{(20)}$; $t_{пл} = -85°$ С;

H_2S_5: $M_r = 162,35$; $d = 1,644^{(20)}$; $t_{пл} = -50°$ С;

H_2S_6: $M_r = 194,41$; $d = 1,688^{(20)}$;

H_2S_7 : $M_r = 226,48$; $d = 1,721^{(20)}$;

H_2S_8 : $M_r = 258,54$; $d = 1,747^{(20)}$.

1. $H_2S_{n(ж)} \xrightarrow{\tau} H_2S + H_2S_{2n-1}$.
2. Крекинг: $H_2S_n = H_2S_{n-m} + mS$ (при нагревании).
   Примеры: $H_2S_n = H_2S_4 + (n-4)S$ (75° С),
   $H_2S_n = H_2S_2 + (n-2)S$ (110° С),
   $H_2S_n = H_2S_3 + (n-3)S$ (125° С),
   $2H_2S_3 = H_2S_2 + H_2S + 3S$ (выше 140° С).
3. $H_2S_{n(р)} \xrightarrow{\tau} H_2S\uparrow + (n-1)S\downarrow$.
4. $H_2S_n + NaOH$(разб.) $= NaHS + (n-1)\ S\downarrow + H_2O$.
5. $2H_2S_{n(р)} + O_2$(воздух) $= 2nS\downarrow + 2H_2O$,
   $2H_2S_n + O_2 = 2nSO_2 + 2H_2O$ (сжигание на воздухе).
6. $H_2S_n + H_2SO_4$(конц.) $= nS\downarrow + SO_2 + 2H_2O$ (комн.).
7. $H_2S_n + 2HNO_3$(конц.) $= nS\downarrow + 2NO_2 + 2H_2O$ (комн.).
8. Процесс удлинения цепи: $2H_2S_{n(ж)} + S_nCl_{2(ж)} = 2H_2S_{3n} + 2HCl$.
   Примеры: $2H_2S_2 + SCl_2 = H_2S_5 + 2HCl$, $2H_2S_2 + S_2Cl_2 = H_2S_6 + 2HCl$,
   $2H_2S_2 + S_3Cl_2 = H_2S_7 + 2HCl$, $2H_2S_2 + S_4Cl_2 = H_2S_8 + 2HCl$.


9. $H_2S_n \xrightarrow{SO_3} H_2S_nO_3$ [точнее, $HO_3S(S_{n-2})SH$] ($n = 3 \div 7$),
   сульфанмоносульфоновые кислоты


$H_2S_nO_3 \xrightarrow{SO_3} H_2S_nO_6$ (–78° С, в эфире).


10. $H_2S_n \xrightarrow[-HI]{SO_3,\ I_2} H_2S_nO_6$ (в эфире).

415. SO_2 — ДИОКСИД СЕРЫ

Сернистый газ. Бесцветный, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде; медленно создает слабокислотную среду, но не образует определенного соединения. Химически активный; в растворе медленно окисляется. Типичный восстановитель, слабый окислитель. В жидком состоянии — неводный растворитель для азота, хлоридов металлов, галогенидов фосфора. Получение см. 412^5, $413^{4,9}$, 416^5, $424^{14,16-18}$, 837^4.

$M_r = 64,06$; $d_ж = 1,462^{(-11)}$; $\rho = 2,9269$ г/л (н.у.);

$t_{пл} = -75,46°$ С; $t_{кип} = -10,1°$ С; $k_s = 22,8^{(0)}, 11,3^{(20)}, 2,1^{(90)}$.

1. $SO_2 = S + O_2$ (2500° С).
2. $6SO_2 \cdot 46H_2O = 6SO_2$(насыщ.) $+ 46H_2O$ (выше 12° С).
3. SO_2(разб.) $+ nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O$ (сернистая кислота),
   $SO_2 \cdot nH_2O + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + H_3O^+ + (n-1)H_2O$; $pK_к = 1,78$,
   $HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7,20$.

4. $3SO_2 + 2H_2O_{(ж)} = 2H_2SO_4$(разб.)$+ S\downarrow$ (150° С, *p*).

5. $SO_2 + HNO_3$(конц.) $= (NO^+)HSO_4$ (0—5° С),
$SO_2 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow$.

6. $SO_2 + 2NaOH$(конц.) $= Na_2SO_3 + H_2O$,
$SO_2 + NaOH$(разб.) $= NaHSO_3$.

7. $SO_2 + NH_3 \cdot H_2O$(разб.) $= NH_4HSO_3$,
$SO_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= (NH_4)_2SO_3 + H_2O$.

8. $2SO_2 + Ca(OH)_2$(насыщ.) $= Ca(HSO_3)_{2(р)}$ (комн.),
$SO_2 + Ca(OH)_2$(суспензия) $= CaSO_3\downarrow + H_2O$ (кип.).

9. $SO_2 + H_2O + Na_2SO_3 = 2NaHSO_3$,
$SO_2 + Na_2SO_3$(насыщ.) $= Na_2S_2O_5$ (в этаноле, в атмосфере H_2).

10. $SO_2 + Na_2CO_3$(конц.) $= Na_2SO_3 + CO_2\uparrow$ (комн.),
$2SO_2 + Na_2CO_3$(конц.) $= Na_2S_2O_5 + CO_2\uparrow$ (40—60° С).

11. $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ (400—500° С; кат. Pt, V_2O_5, Fe_2O_3),
$2SO_2 + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2H_2SO_4$.

12. $SO_2 \xrightarrow[\text{электрич. разряд}]{O_2,\ -196°\ C} SO_4$ [точнее, $SO_2(O_2^{2-})$], S_2O_7 [точнее, $S_2O_5(O_2^{2-})$].

13. $SO_2 + O_3 = SO_3 + O_2$ (комн.).

14. $SO_2 + 6H^0$(Pt-чернь) $= H_2S + 2H_2O$.

15. $SO_2 + F_2 = SO_2F_2$ (комн., кат. Pt),
$SO_2 + 3F_2 = SF_6 + O_2$ (650° С).

16. $SO_2 + 2H_2O + I_2 = H_2SO_4 + 2HI$.

17. $SO_2 + Cl_2 = SCl_2O_2$ (на свету, кат. камфора).

18. $SO_2 + H_2SO_4$(конц.) $+ 2KClO_3$(насыщ.) $= 2KHSO_4^{+} + 2ClO_2\uparrow$,
$3SO_2 + 3H_2O + KIO_3 = 3H_2SO_4 + KI$.

19. $SO_2 + 3S = 2S_2O$ (выше 100° С, вак., электрич. разряд).

20. $2SO_2 + SeO_2 = Se + 2SO_3$,
$SO_2 + H_2O$(гор.) $+ NO_2 = H_2SO_4 + NO\uparrow$.

21. $SO_2 + C$(кокс) $= S + CO_2$ (400—600° С).

22. $SO_2 + H_2S = H_2S_2O_2$ (–70° С),
$SO_{2(г)} + 2H_2S_{(г)} = 3S + 2H_2O$ (комн., кат. H_2O).

23. $4SO_2 + 6NaOH$(конц.) $+ 2H_2S = 3Na_2SO_3S + 5H_2O$,
$SO_2 + H_2O + Na_2(S_n) = Na_2SO_3S + H_2S\uparrow + (n-2)S$ (комн.).

24. $2SO_2 + 2H_2O + S_2Cl_2 = H_2S_4O_6 + 2HCl$ (0° С).

25. $2SO_{2(р)} + 2(Na, Hg) = Na_2S_2O_4 + 2Hg\downarrow$ (до 10° С),
$2SO_2 + M = MS_2O_4$ (M = Zn, Co; 60° С, в смеси этанола и воды).

26. $2SO_2 + Co + 2NaHCO_3 = (Co^{2+})SO_2\downarrow + Na_2SO_3 + 2CO_2\uparrow + H_2O$
(40—50° С, в этаноле).

27. $5SO_2 + 2H_2O + 2KMnO_4 = 2H_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4),
$SO_2 + PbO_2$(суспензия) $= PbSO_4\downarrow$.

28. $2SO_2 + (NH_3OH)_2SO_4 = 2HSO_3NH_2\downarrow + H_2SO_4$ (в олеуме).

29. $2SO_2$(насыщ.) + BaO_2 = BaS_2O_6 (0° C),
$3SO_{2(г)}$ + 2($MnO_2 \cdot nH_2O$)[суспензия] = MnS_2O_6 + $MnSO_4$ + $2nH_2O$,
$3SO_{2(г)}$ + $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$(суспензия) = FeS_2O_6 + $FeSO_3\downarrow$ + nH_2O.
30. $3SO_2$ + $2K_2SO_3S$(насыщ.) = $2K_2S_3O_6\downarrow$ + $S\downarrow$ (–10° C).
31. $SO_2 + PCl_5 = PCl_3O + SCl_2O$ (50—60° C),
$SO_2 + CCl_4 = CCl_2O + SCl_2O$ (150° C, p, кат. $AlCl_3$).
32. $SO_2 + Br_2 + PCl_3 = PCl_3O + SBr_2O$ (0° C),
$3SO_2 + Br_2 + BrF_3 = 3S(Br)O_2F$ (12° C, p).
33. $SO_{2(ж)}$ + MF = M(SO_2F) [M = Na, K, Rb, Cs],
$SO_{2(ж)} + HF_{(ж)} \rightleftarrows HSO_2F_{ж}$.
34. $SO_{2(ж)}$ + [$Fe_2(CO)_9$] = [$Fe_2(CO)_8$(—SO_2)] + $CO\uparrow$.
35. $3SO_{2(ж)} \rightleftarrows S_2O_3^{2+} + SO_3^{2-}$.

416. Na_2SO_3 — СУЛЬФИТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения под избыточным давлением, при нагревании на воздухе разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями. Сильный восстановитель; во влажном состоянии и в растворе окисляется O_2 воздуха. Слабый окислитель. Получение см. 28^{19}, 29^{13}, $417^{1,6}$.

$$M_r = 126{,}04; \quad d = 2{,}633; \quad t_{пл} = 911° C\ (p);$$
$$k_s = 26{,}1^{(20)},\ 29{,}0^{(80)}.$$

1. $4Na_2SO_3 = Na_2S + 3Na_2SO_4$ (600—700° C).
2. $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O = Na_2SO_3 + 7H_2O$ (150° C).
3. Na_2SO_3(разб.) + $8H_2O$ = $2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_3^{2-}$,
$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_o = 6{,}80$.
4. Na_2SO_3 + 2HCl(разб.) = 2NaCl + $SO_2\uparrow$ + H_2O.
5. Na_2SO_3 + $2H_2SO_4$(конц., хол.) = $2NaHSO_4$ + $SO_2\uparrow$ + H_2O,
Na_2SO_3 + $2HNO_3$(конц., гор.) = Na_2SO_4 + $2NO_2\uparrow$ + H_2O.
6. $2Na_2SO_3$(разб.) + O_2 = $2Na_2SO_4$.
7. $Na_2SO_3 + 2NaOH + E_2 = Na_2SO_4 + 2NaE + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
Na_2SO_3(разб.) + Na_2S(разб.) + I_2 = Na_2SO_3S + 2NaI.
8. Na_2SO_3(конц.) + S = Na_2SO_3S (кип.).
9. Na_2SO_3(разб.) + H_2O + SO_2 = $2NaHSO_3$,
Na_2SO_3(насыщ.) + SO_2 = $Na_2S_2O_5$.
10. $Na_2SO_3 + H_2O + 2AgNO_3 = Na_2SO_4 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$,
$Na_2SO_3 + H_2O + Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + Na_2SO_4$.
11. $5Na_2SO_3$ + $3H_2SO_4$(разб.) + $2KMnO_4$ = $5Na_2SO_4$ + $2MnSO_4$ + $3H_2O$ + K_2SO_4,
$3Na_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3Na_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$,
Na_2SO_3 + 2KOH(конц.) + $2KMnO_4$ = Na_2SO_4 + $2K_2MnO_4$ + H_2O.

12. $3Na_2SO_3 + 4H_2SO_4$(разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3Na_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + K_2SO_4$.
13. $2Na_2SO_3 + 6H[SnCl_3] + 16HCl = SnS_2\downarrow + 5H_2[SnCl_6] + 4NaCl + 6H_2O$.

417. $NaHSO_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; легко окисляется O_2 воздуха. Получение см. 28^{19}, 30^{6}, 416^{9}.

$$M_r = 104{,}06; \quad d = 1{,}48; \quad k_s = 57{,}5^{(20)}.$$

1. $2NaHSO_3 = Na_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (выше 25° C).
2. $NaHSO_3$(разб.) $+ 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + HSO_3^-$,
   $HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$, $HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $2NaHSO_3$(насыщ.) $= Na_2S_2O_5 + H_2O$ (в атмосфере SO_2).
4. $NaHSO_3 + HCl$(разб.) $= NaCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $NaHSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NaHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $NaHSO_3 + NaOH$(конц.) $= Na_2SO_3 + H_2O$.
7. $4NaHSO_3 + O_2$(воздух) $= 2Na_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
8. $4NaHSO_3 + 2NaHS = 3Na_2SO_3S + 3H_2O$ (кип.).
9. $10NaHSO_3 + H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 = 5Na_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O +$ $+ 2K_2SO_4$.
10. $4NaHSO_3 \xrightarrow{\text{электролиз}} Na_2S_2O_4$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2O$ (на холоду).

418. K_2SO_3 — СУЛЬФИТ КАЛИЯ

Белый, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями, присоединяет SO_2. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 49^{13}, $419^{1,6}$.

$$M_r = 158{,}26; \quad k_s = 107{,}0^{(20)}, 111{,}5^{(80)}.$$

1. $4K_2SO_3 = K_2S + 3K_2SO_4$ (600° C).
2. $K_2SO_3 \cdot H_2O = K_2SO_3 + H_2O$ (≈ 200° C).
3. K_2SO_3(разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_3^{2-}$,
   $SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_о = 6{,}80$.
4. $K_2SO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2KCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $K_2SO_3 + 2H_2SO_4$(конц., хол.) $= 2KHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$,
   $K_2SO_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= K_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2K_2SO_3$(разб.) $+ O_2$(воздух) $= 2K_2SO_4$.
7. $K_2SO_3 + 2KOH$(конц.) $+ E_2 = K_2SO_4 + 2KE + H_2O$ (E = Cl, Br, I).
8. K_2SO_3(разб.) $+ K_2S$(разб.) $+ I_2 = K_2SO_3S + 2KI$.
9. K_2SO_3(конц.) $+ S = K_2SO_3S$ (кип.).

10. $K_2SO_3 + H_2O + SO_2 = 2KHSO_3$,
K_2SO_3 (насыщ.) $+ SO_2 = K_2S_2O_5$ (в этаноле, в атмосфере H_2).
11. $3K_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3K_2SO_4 + 2MnO_2 + 2KOH$,
$3K_2SO_3 + 4H_2SO_4$(разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 4K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.

419. $KHSO_3$ — ГИДРОСУЛЬФИТ КАЛИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, создает кислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-).Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется щелочами. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 49^{13}, 50^{9}, 51^{6}, 418^{10}.

$M_r = 120{,}17$.

1. $2KHSO_3 = K_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (190° С).
2. $KHSO_3$(разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + HSO_3^-$,
$HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$,
$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $2KHSO_3$(насыщ.) $= K_2S_2O_5 + H_2O$ (в атмосфере SO_2).
4. $KHSO_3 + HCl$(разб.) $= KCl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $KHSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= KHSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $KHSO_3 + KOH$(конц.) $= K_2SO_3 + H_2O$.
7. $4KHSO_3 + O_2$(воздух) $= 2K_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
8. $4KHSO_3 + 2KHS = 3K_2SO_3S + 3H_2O$ (кип.).
9. $10KHSO_3 + H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 = 7K_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O$.

420. $(NH_4)_2SO_3$ — СУЛЬФИТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами-неокислителями, присоединяет диоксид серы. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 275^{7}, $421^{1,5}$, 444^{2}.

$M_r = 116{,}14$; $d = 1{,}41$(кр.); $k_s = 28{,}0^{(0)}$.

1. $4(NH_4)_2SO_3 = 3(NH_4)_2SO_4 + 2NH_3 + H_2S$ (120—170° С).
2. $(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = (NH_4)_2SO_3 + H_2O$ (20° С, вак.),
$(NH_4)_2SO_3 \cdot H_2O = NH_4HSO_3 + NH_3 + H_2O$ (60° С).
3. $(NH_4)_2SO_3$(разб.) $= 2NH_4^+ + SO_3^{2-}$,
$SO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + OH^-$; $pK_о = 6{,}80$.
4. $(NH_4)_2SO_3 + 2HCl$(разб.) $= 2NH_4Cl + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2SO_3 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= 2NH_4HSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$,
$(NH_4)_2SO_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= (NH_4)_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2(NH_4)_2SO_3$(разб.) $+ O_2$ (воздух) $= 2(NH_4)_2SO_4$ (кат. $CoCl_3$).

7. $(NH_4)_2SO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $+ E_2 = (NH_4)_2SO_4 + 2NH_4E + H_2O$ (E = Cl, Br, I).
8. $(NH_4)_2SO_3 + H_2O + SO_2 = 2NH_4HSO_3$.
9. $3(NH_4)_2SO_3 + H_2O + 2KMnO_4 = 3(NH_4)_2SO_4 + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$.
10. $3(NH_4)_2SO_3 + 4H_2SO_4$(разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.

421. NH_4HSO_3 — ГИДРОСУЛЬФИТ АММОНИЯ

Белый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, создает слабокислотную среду за счет обратимого протолиза несимметричной формы аниона (HSO_3^-). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами-неокислителями, нейтрализуется гидратом аммиака. Типичный восстановитель; окисляется O_2 воздуха. Получение см. 275[7], 420[2, 8].

$$M_r = 99{,}11; \quad d = 2{,}03; \quad k_s = 71{,}8^{(0)},\ 84{,}7^{(60)}.$$

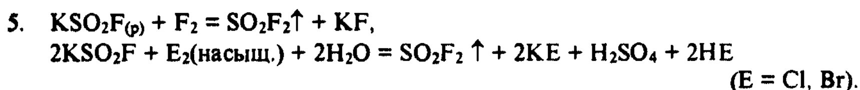
1. $2NH_4HSO_3 = (NH_4)_2SO_3 + SO_2 + H_2O$ (70° C, вак.),
   $16NH_4HSO_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + 4NH_3 + 7SO_2 + 3S + 10H_2O$ (150° C).
2. NH_4HSO_3(разб.) $= NH_4^+ + HSO_3^-$, $HSO_3^- \rightleftarrows S(H)O_3^-$,
   $HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.
3. $NH_4HSO_3 + HCl$(разб.) $= NH_4Cl + SO_2\uparrow + H_2O$.
4. $NH_4HSO_3 + H_2SO_4$(конц., хол.) $= NH_4HSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$.
5. $NH_4HSO_3 + NH_3 \cdot H_2O$(конц.) $= (NH_4)_2SO_3 + H_2O$.
6. $4NH_4HSO_3 + O_2$(воздух) $= 2(NH_4)_2SO_4 + 2SO_2 + 2H_2O$.
7. $4NH_4HSO_3$(гор.) $+ 2NH_4HS$(гор.) $= 3(NH_4)_2SO_3S + 3H_2O$.
8. $10NH_4HSO_3 + H_2SO_4$(разб.) $+ 4KMnO_4 = 5(NH_4)_2SO_4 + 4MnSO_4 + 6H_2O + 2K_2SO_4$.

422. KSO_2F — ФТОРСУЛЬФИТ КАЛИЯ

Фторсульфинат калия. Белый, разлагается при нагревании. Растворяется в ледяной воде (гидролиз по аниону), жидком SO_2. Кристаллогидратов не образует. Разлагается водой, разбавленными кислотами; легко окисляется. Получение см. 55[7].

$$M_r = 122{,}16.$$

1. $KSO_2F = KF + SO_2$ (170—180° C).
2. $KSO_2F + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + SO_2F^-$,
   $SO_2F^- + H_2O \rightleftarrows HSO_2F + OH^-$ (на холоду),
   $SO_2F^- + (n + 1)H_2O \rightleftarrows SO_2 \cdot nH_2O + HF + OH^-$ (комн.).
3. $KSO_2F + HCl$(разб.) $+ nH_2O = SO_2 \cdot nH_2O + HF + KCl$.
4. $KSO_2F + 2HNO_3$(конц.) $= KHSO_4 + 2NO_2\uparrow + HF$.


5. $KSO_2F_{(р)} + F_2 = SO_2F_2\uparrow + KF$,
$2KSO_2F + E_2(насыщ.) + 2H_2O = SO_2F_2\uparrow + 2KE + H_2SO_4 + 2HE$
(E = Cl, Br).

423. SO_3 — ТРИОКСИД СЕРЫ

Серный ангидрид. Белый, весьма гигроскопичный, при плавлении образует бесцветную легкоподвижную жидкость, разлагается при высоких температурах. В твердом состоянии существует в виде аморфного летучего тримера S_3O_9, цепного слоистого и сетчатого полимеров $(SO_3)_n$; ниже 25° С тример переходит в полимер. Хорошо растворяется в безводной серной кислоте и реагирует с ней, образуя $H_2S_2O_7$; техническая смесь H_2SO_4, $H_2S_2O_7$ и избыточного растворенного SO_3 называется олеумом. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами. Взаимодействует с кислородом, галогеноводородами. Получение см. 415[11, 13, 20], 426[1, 8], 831[1].

$$M_r = 80{,}06;\quad d_{(т)} = 1{,}97;\quad d_{(ж)} = 1{,}923^{(17)};$$
$$t_{пл} = 16{,}8°\ C;\quad t_{кип} = 44{,}7°\ C.$$

1. $2SO_3 \rightleftarrows 2SO_2 + O_2$ (400—700° С),
$2SO_3 = 2SO_2 + O_2$ (800—1100° С).
2. $SO_3 + H_2O(хол.) = H_2SO_4(разб.)$,
$SO_3 + H_2O(разб.\ H_2SO_4) = H_2SO_4$ (конц., безводн.),
$SO_3 + H_2SO_4(безводн.) = H_2S_2O_7$ (примеси $H_2S_3O_{10}$, $H_2S_4O_{13}$).
3. $SO_3 + 2NaOH(разб.) = Na_2SO_4 + H_2O$.
4. $SO_3 + HF = HSO_3F$ (35—45° С),
$SO_{3(ж)} + MF = MSO_3F$ ($M = Li^+, K^+, NH_4^+$).
5. $SO_3 + HCl_{(г)} = HSO_3Cl$ (комн., в олеуме).
6. $2SO_3 + H_2SO_4 + CaF_2 = 2HSO_3F + CaSO_4\downarrow$ (комн., в олеуме).

424. H_2SO_4 — СЕРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная, очень вязкая, весьма гигроскопичная жидкость. Легко переохлаждается до 0° С ($d_{(ж)} = 1{,}859^{(0)}$). При нагревании частично разлвгается (выделяется SO_3), перегоняется в виде азеотропной смеси (масс. доля H_2SO_4 98,3%); при более высоких температурах разлагается полностью. Неограниченно смешивается с водой, в разбавленном растворе — сильная кислота. Твердые гидраты $H_2SO_4 \cdot H_2O$ и $H_2SO_4 \cdot 2H_2O$ имеют ионное строение $H_3O^+HSO_4^-$ и $(H_3O^+)_2SO_4^{2-}$ соответственно. Вступает в реакции обмена, нейтрализуется щелочами. В концентрированном растворе некоторые металлы (Be, Bi, Co, Fe, Mg, Nb) пассивируются. Сильный окислитель в концентрированном растворе, слабый — в разбавленном растворе. Безводная H_2SO_4 — неводный растворитель для сульфатов металлов; хорошо растворяет $H_2S_2O_7$ и SO_3 (техническая смесь — олеум). Получение см. 415[11, 20], 423[2], 426[1, 2], 433[1].

$$M_r = 98{,}08;\quad d = 1{,}834^{(20)};\quad t_{пл} = 10{,}4°\ C;$$
$$t_{кип} = 296 + 340°\ C\ (разл.).$$

1. $1,09H_2SO_4$(безводн.) = $[H_2SO_4 + 0,09H_2O] + 0,09SO_3\uparrow$ (296—340° C),
азеотроп

H_2SO_4(безводн.) = $H_2O + SO_3$ (450° C).

2. $H_2SO_4 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows H_2SO_4 + 2H_2O$ (– 39,5° C).

$H_2SO_4 \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows H_2SO_4 + H_2O$ (до 8,48° C).

3. H_2SO_4(конц.) + $H_2O = H_2SO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows HSO_4^- + H_3O^+$,

$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows SO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1,95$.

4. H_2SO_4(разб.) + $4H_2O = SO_4^{2-} \cdot 2H_2O + 2H_3O^+$.

5. H_2SO_4(конц., хол.) + $NaOH = NaHSO_4 + H_2O$,
H_2SO_4(разб.) + $2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$.

6. H_2SO_4(конц., хол.) + $NH_3 \cdot H_2O = NH_4HSO_4 + H_2O$,
H_2SO_4(разб., гор.) + $2(NH_3 \cdot H_2O) = (NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

7. H_2SO_4(разб.) + $CaO = CaSO_4\downarrow + H_2O$,
H_2SO_4(разб.) + $Ca(OH)_2 = CaSO_4\downarrow + 2H_2O$,
$H_2SO_4 + Ba(NO_2)_2 = 2HNO_2 + BaSO_4\downarrow$.

8. H_2SO_4(конц.) + $NaCl_{(т)} = NaHSO_4 + HCl\uparrow$ (30—50° C),
H_2SO_4(конц.) + $2NaCl_{(т)} = Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).

9. H_2SO_4(конц.) + $Na_2SO_4 = 2NaHSO_4$ (40° C).

10. H_2SO_4(разб., гор.) + $Na_2CO_3 = Na_2SO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$,
H_2SO_4(разб., хол.) + $CaCO_3 = CaSO_4\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$.

11. H_2SO_4(конц.) + HF(конц.) $\rightleftarrows HSO_3F + H_2O$.

12. H_2SO_4(конц.) + H_2O_2 (конц.) = $H_2SO_3(O_2) + H_2O$ (0° C).

13. H_2SO_4(разб.) + $Zn = ZnSO_4 + H_2\uparrow$,
$5H_2SO_4$(конц.) + $4Zn = 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$ (примеси S, SO_2).

14. $2H_2SO_4$(конц.) + $Cu = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$,
$2H_2SO_4$(конц.) + $2Ag = Ag_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,
$2H_2SO_4$(конц., гор.) + $2Hg = Hg_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.

15. $2H_2SO_4$(конц., хол.) + $4H_2 \rightleftarrows$ S(коллоид) + $SO_{2(р)} + 6H_2O$.

16. H_2SO_4(конц.) + $H_2S = S\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,
$2H_2SO_4$(конц.) + $S = 3SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

17. $2H_2SO_4$(конц., гор.) + C(графит) = $2SO_2\uparrow + CO_2\uparrow + 2H_2O$.

18. $3H_2SO_4$(конц.) + $2KBr_{(т)} = SO_2\uparrow + Br_2 + 2H_2O + 2KHSO_4$
(40—60° C, примесь S),
$5H_2SO_4$(конц.) + $8KI_{(т)} = H_2S\uparrow + 4I_2\downarrow + 4H_2O + 4K_2SO_4$
(кип., примеси S, SO_2).

19. H_2SO_4 (конц.) + $HCOOH = CO\uparrow + H_2SO_4 \cdot H_2O$,
$6H_2SO_4$(конц.) + $C_6H_{12}O_6$ = 6C(графит) + $6(H_2SO_4 \cdot H_2O)$
[0—5° C, примеси CO, CO_2, SO_2].

20. $2H_2SO_4$(конц., хол.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $H_2S_2O_6(O_2)$ [анод].

21. H_2SO_4(конц.) + F_2 = 2HF + SO_4 [точнее, $SO_2(O_2^{2-})$] (0° С).
22. H_2SO_4(безводн.) + SO_3 = $H_2S_2O_7$ (комн.).
23. H_2SO_4(безводн.) + $2SO_3$ + I_2 = $2(I^+)HSO_4$ + SO_2 (в олеуме).
24. $2H_2SO_4$(безводн.) + NO + NO_2 = $2(NO^+)HSO_4$↓ + H_2O (комн.).
25. H_2SO_4(безводн.) + PCl_5 = HSO_3Cl + PCl_3O + HCl.
26. $2H_2SO_4$(безводн.) + HNO_3(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3O^+ + NO_2^+ + 2HSO_4^-$,

H_2SO_4(безводн.) + $HClO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3SO_4^+ + ClO_4^-$.

27. $2H_2SO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3SO_4^+ + HSO_4^-$; $pK_s^{10} = 3,70$,

$2H_2SO_4$(безводн.) $\rightleftarrows$ $H_3O^+ + HS_2O_7^-$; $pK_s^{10} = 4,16$.

425. D_2SO_4 — СУЛЬФАТ ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветная маслянистая жидкость. Неограниченно смешивается с обычной и тяжелой водой. По химическим свойствам аналогичен H_2SO_4. Получение см. 6[13].

M_r = 100,09; $d = 1,8572^{(25)}$; $t_{пл}$ = 14,35° С.

426. $H_2S_2O_7$ — ДИСЕРНАЯ КИСЛОТА

Белая, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Растворяется в безводной серной кислоте. Разлагается водой, щелочами. Проявляет окислительные свойства. Присутствует в олеуме. Получение см. 424[22].

M_r = 178,14; d = 1,9; $t_{пл}$ = 35,22° С.

1. $H_2S_2O_7$ = H_2SO_4 + SO_3↑ (80—100° С).
2. $H_2S_2O_7$ + H_2O(гор.) = $2H_2SO_4$.
3. $H_2S_2O_7$ + 4NaOH(разб., гор.) = $2Na_2SO_4$ + $2H_2O$.
4. $H_2S_2O_7$ + SO_3 + I_2 = $2(I^+)HSO_4$ + SO_2 (в олеуме).
5. $2H_2S_2O_7$ + 2Cu = $CuSO_4$ + SO_2↑ + $2H_2SO_4$ (200° С).
6. $H_2S_2O_7$ + $HCl_{(г)}$ = HSO_3Cl + H_2SO_4 (0° С, в олеуме).
7. $H_2S_2O_7$ + $C(NH_2)_2O$ = $2HSO_3NH_2$ + CO_2↑ (до 80° С, в олеуме).
8. $2H_2S_2O_7$ + P_4O_{10} = $4HPO_3$ + $4SO_3$↑ (55° С).

427. $K_2S_2O_7$ — ДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде и реагирует с ней (анион $S_2O_7^{2-}$ полностью переходит в ион SO_4^{2-}). Кристаллогидратов не образует. Разлагается щелочами, присоединяет SO_3. Сульфатирующий реагент. Получение см. 53[3], 54[1], 440[1].

M_r = 254,32; d = 2,27; $t_{пл}$ ≈ 300° С.

1. $K_2S_2O_7$ = K_2SO_4 + SO_3 (выше 440° С; примеси SO_2, O_2).

2. $K_2S_2O_7$(разб.) + H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4.
3. $K_2S_2O_7$(конц.) + H_2O(хол.) = 2$KHSO_4$.
4. $K_2S_2O_7$ + 2KOH(разб.) = 2K_2SO_4 + H_2O.
5. $K_2S_2O_7$ + SO_3 = $K_2S_3O_{10}$ (до 50° С).
6. 3$K_2S_2O_7$ + M_2O_3 = $M_2(SO_4)_3$ + 3K_2SO_4 (400—500° С; М = Al, Cr).

428. HSO_3F — ФТОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения. Смешивается с безводной серной кислотой. В отсутствие влаги не реагирует с большинством металлов, диоксидом кремния. Разлагается водой, щелочами. Неводный растворитель для фторидов тяжелых металлов. Получение см. 423[4, 6].

M_r = 100,07; d = 1,740$^{(18)}$; $t_{пл}$ = – 87° С; $t_{кип}$ = +163° С.

1. 2HSO_3F = 2SO_2 + 2O_2 + 2HF (выше 900° С).
2. HSO_3F + H_2O = H_2SO_4 + HF.
3. HSO_3F + 3NaOH(разб.)= Na_2SO_4 + NaF + 2H_2O.
4. $HSO_3F_{(ж)}$ + NaCl = $NaSO_3F$ + HCl.
5. HSO_3F + $KClO_4$ = ClO_3F + $KHSO_4$ (50—85° С).
6. 2$HSO_3F_{(ж)}$ $\rightleftarrows$ $H_2SO_3F^+$ + SO_3F^-.

429. HSO_3Cl — ХЛОРСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Бесцветная жидкость, неустойчивая во влажном воздухе и выше температуры плавления. Разлагается водой, щелочами. Реагирует с жидким HF, пероксидом водорода. Получение см. 424[25], 426[6], 455[2, 3].

M_r = 116,52; d = 1,79$^{(20)}$; $t_{пл}$ = –80,5° С; $t_{кип}$ = +152° С (разл.).

1. 2HSO_3Cl = H_2SO_4 + SCl_2O_2 (80—100° С, вак.),
   HSO_3Cl = SO_3 + HCl (выше 152° С).
2. HSO_3Cl + H_2O = H_2SO_4 + HCl.
3. HSO_3Cl + 3NaOH (разб.) = Na_2SO_4 + NaCl + 2H_2O.
4. HSO_3Cl + $HF_{(ж)}$ = HSO_3F + HCl↑ (0° С).
5. 2$HSO_3Cl_{(ж)}$ + H_2O_2 (безводн.) = $H_2S_2O_6(O_2)$ + 2HCl (0° С).

430. HSO_3NH_2 — АМИНОСУЛЬФОНОВАЯ КИСЛОТА

Сульфаминовая кислота. Белая, в твердом состоянии имеет строение биполярного (цвиттер-) иона $^-SO_3NH_3^+$. При плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, сильная кислота. Не растворяется в олеуме. Медленно реагирует с горячей водой в присутствии сильных кислот, нейтрализуется щелочами. Получение см. 415[28], 426[7].

M_r = 97,09; d = 2,126; $t_{пл}$ = 207° С (разл.); k_s = 14,7$^{(0)}$, 47$^{(80)}$.

1. HSO_3NH_2 = SO_3 + NH_3 (выше 207° С).

2. HSO_3NH_2 (разб.) + H_2O (хол.) = $SO_3NH_2^-$ + H_3O^+.

3. $2HSO_3NH_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $(NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).

4. $HSO_3NH_2 + HNO_3$ (конц.) = $N_2O\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$ (50—60° С).

5. HSO_3NH_2 + NaOH (разб.) = $Na(SO_3NH_2) + H_2O$.

431. $Na_2S_2O_4$ — ТЕТРАОКСОДИСУЛЬФАТ ДИНАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается без плавления. Неустойчив на воздухе, особенно кристаллогидрат. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону с частичным разложением). Разлагается горя .ей водой, реагирует с сильными кислотами. Восстановитель, в растворе легко окисляется кислородом воздуха. Получение см. 28^{30}, 415^{25}, 417^{10}

$$M_r = 174{,}11; \qquad k_s = 24{,}1^{(20)}.$$

1. $2Na_2S_2O_4 = Na_2SO_3S + Na_2S_2O_5$ (выше 52° С).

2. $Na_2S_2O_4 \cdot 2H_2O = Na_2S_2O_4\downarrow + 2H_2O$ (40—50° С, в этаноле).

3. $Na_2S_2O_4$ (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + S_2O_4^{2-}$,

$S_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_4^- + OH^-$; $pK_o = 11{,}55$,

$S_2O_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3^- + HSO_2^-$ [точнее, $SO(OH)^-$ и $S(H)O_2^-$],

$2S_2O_4^{2-} \rightleftarrows S_2O_5^{2-} + SO_3S^{2-}$, $S_2O_4^{2-} + 2nH_2O \rightleftarrows 2(SO_2^- \cdot nH_2O)$.

4. $2Na_2S_2O_4 + H_2O$ (гор.) = $2NaHSO_3 + Na_2SO_3S$.

5. $Na_2S_2O_4$ (разб.) + 2HCl (разб.) = $2NaCl + H_2S_2O_4$ (на холоду),

$2Na_2S_2O_4 + H_2O$ + HCl (разб.) = $3NaHSO_3 + S\downarrow + NaCl$ (комн.).

6. $Na_2S_2O_4 + 6HNO_3$ (конц.) = $Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$.

7. $2Na_2S_2O_4$ (влажн.) + $O_2 = 2Na_2S_2O_5$ (комн.),

$2Na_2S_2O_{4(p)} + 2H_2O + O_2 = 4NaHSO_3$.

8. $Na_2S_2O_4 + 2AgNO_3 = 2SO_2\uparrow + 2Ag\downarrow + 2NaNO_3$.

432. $Na_2S_2O_5$ — ПЕНТАОКСОДИСУЛЬФАТ ДИНАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается, при хранении на воздухе окисляется. Хорошо растворяется в холодной воде, создает в растворе кислотную среду за счет частичного перехода аниона $S_2O_5^{2-}$ в ион HSO_3^-, подвергающийся обратимому протолизу. Разлагается горячей водой, сильными кислотами, щелочами. Восстановитель. Получение см. 416^9, 417^3, $431^{1,7}$.

$$M_r = 190{,}11; \quad d = 1{,}48; \quad k_s = 65{,}3^{(20)}, 88{,}7^{(80)}.$$

1. $Na_2S_2O_5 = Na_2SO_3 + SO_2$ (65—150° С).

2. $Na_2S_2O_5 \cdot 7H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2S_2O_5$ (насыщ.) + $7H_2O$ (до 5,5° С).

3. $Na_2S_2O_5$ (разб.) + $8H_2O$ (хол.) = $2[Na(H_2O)_4]^+ + S_2O_5^{2-}$,

$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HSO_3^- \rightleftarrows 2S(H)O_3^-$,

$HSO_3^- + H_2O \rightleftarrows SO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}20$.

4. $Na_2S_2O_5 + H_2O = 2NaHSO_3$ (выше 80° С).
5. $Na_2S_2O_5 + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + 2SO_2\uparrow + H_2O$.
6. $Na_2S_2O_5 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= 2NaHSO_4 + 2SO_2\uparrow + H_2O$,
   $Na_2S_2O_5 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
7. $Na_2S_2O_5 + 2NaOH$ (конц.) $= 2Na_2SO_3 + H_2O$.
8. $2Na_2S_2O_{5(т)} + O_2$ (воздух.) $= 2Na_2SO_4 + 2SO_2$ (комн.).

433. $H_2S_2O_6$ — ДИТИОНОВАЯ КИСЛОТА

Родоначальник гомологического ряда политионовых кислот $H_2S_nO_6$ ($n = 2 \div 10$). В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном водном растворе на холоду, разлагается при его нагревании и концентрированни. Сильная кислота, нейтрализуется щелочами. Более устойчнва к действию окислителей и восстановителей, чем остальные гомологи. Получение см. 435[4].

$$M_r = 162{,}14.$$

1. $H_2S_2O_{6(р)} = H_2SO_4 + SO_2\uparrow$ (выше 50° С).
2. $H_2S_2O_6$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= HS_2O_6^- + H_3O^+$,
   $HS_2O_6^- + H_2O \rightleftarrows S_2O_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}40$.
3. $H_2S_2O_6 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= Na_2S_2O_6 + 2H_2O$.

434. $K_2S_2O_6$ — ДИТИОНАТ КАЛИЯ

Родоначальник гомологического ряда тионатов калия $K_2S_nO_6$ ($n = 2 \div 6$). Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Крнсталлогидратов не образует. Более устойчив к действию окислителей и восстановнтелей, чем высшие гомологи. Получение см. 50[14], 53[5], 435[5].

$$M_r = 238{,}32; \quad d = 2{,}277; \quad k_s = 6{,}64^{(20)}, 63{,}3^{(100)}.$$

1. $K_2S_2O_6 = K_2SO_4 + SO_2$ (258—300° С).
2. $K_2S_2O_6$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_2O_6^{2-}$,
   $S_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_6^- + OH^-$; $pK_о = 10{,}60$.
3. $K_2S_2O_{6(р)} = SO_2\uparrow + K_2SO_4$ (кип., в разб. H_2SO_4).

435. BaS_2O_6 — ДИТИОНАТ БАРИЯ

Белый, разлагается при нагревании. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Реагирует с кислотами, вступает в реакции обмена. Получение см. 133[11].

$$M_r = 297{,}45; \quad d = 4{,}536(кр.); \quad k_s = 8{,}5^{(0)}, 18{,}7^{(20)}, 24{,}8^{(30)}.$$

1. $BaS_2O_6 = BaSO_4 + SO_2$ (выше 140° С).
2. $BaS_2O_6 \cdot 2H_2O = BaS_2O_6 + 2H_2O$ (120° С).
3. BaS_2O_6 (разб.) $+ 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + S_2O_6^{2-}$,


$S_2O_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_2O_6^- + OH^-$; $pK_o = 10,60$.

4. $BaS_2O_6 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + H_2S_2O_6$ (комн.),
$BaS_2O_6 = SO_2\uparrow + BaSO_4\downarrow$ (кип., в разб. H_2SO_4).
5. $BaS_2O_6 + M_2X = M_2S_2O_6 + BaX\downarrow$ ($M = Na, K$; $X = CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$).

436. $H_2S_nO_6$ — ПОЛИТИОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сульфандисульфоновые кислоты. Имеют строение $HO_3S(S_{n-2})SO_3H$ ($n = 3 \div 18$). В свободном виде не выделены. Существуют в водном растворе, сильные кислоты. Наиболее устойчивы (при концентрировании раствора) кислоты $H_2S_4O_6$ и особенно $H_2S_5O_6$, при слабом нагревании разлагаются. В этанольном растворе на холоду нейтрализуются щелочами. Реагируют с окислителями и восстановителями (активность выше, чем у $H_2S_2O_6$). Получение смеси $H_2S_nO_6$ (жидкость Ваккенродера) см. 413[19] и 414[9,10], отдельных $H_2S_nO_6$ — 437[5].

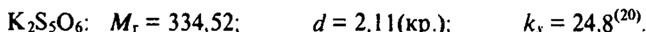
1. $H_2S_nO_{6(р)} \xrightarrow{\tau} (n-2)S\downarrow + SO_2 + H_2SO_4$ (выше 20° С).
2. $H_2S_nO_6$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= HS_nO_6^- + H_3O^+$,
$HS_nO_6^- + H_2O \rightleftarrows S_nO_6^{2-} + H_3O^+$.
3. $H_2S_nO_6 + 2NaOH = Na_2S_nO_6 + 2H_2O$ (0° С, в этаноле).
4. $H_2S_nO_6 + 4NaOH$ (разб., хол.) $= (n-2)S\downarrow + Na_2SO_3 + 3H_2O + Na_2SO_4$.
5. $H_2S_nO_6$ (конц.) $+ S \rightleftarrows H_2S_{n+1}O_6$.
6. $H_2S_nO_6 + H_2O + SO_2 = H_2S_{n-1}O_6 + H_2SO_3S$ (0° С, в эфире).
7. $H_2S_nO_6 + (6n-10)HNO_3$ (конц., гор.) $= nH_2SO_4 + (6n-10)NO_2 + (2n-4)H_2O$

437. $K_2S_nO_6$ — ПОЛИТИОНАТЫ КАЛИЯ

Сульфандисульфонаты калия. В свободном виде выделены при $n = 3 \div 6$, в растворе существуют гомологи с $n > 6$. Белые, при умеренном нагревании разлагаются, термически наиболее стоек $K_2S_4O_6$ (до 500° С). Хорошо растворяются в холодной воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образуют, кроме $K_2S_5O_6 \cdot 1,5H_2O$. В кислом растворе более устойчив $K_2S_6O_6$, в щелочном растворе — $K_2S_3O_6$. Реагируют с концентрированными кислотами. Получение см. 443[9—12].


$K_2S_3O_6$: $M_r = 270,39$; $d = 2,33$; $k_s = 18,4^{(20)}$.


$K_2S_4O_6$: $M_r = 302,45$; $d = 2,29$; $k_s = 23,2^{(20)}$.


$K_2S_5O_6$: $M_r = 334,52$; $d = 2,11$(кр.); $k_s = 24,8^{(20)}$.


$K_2S_6O_6$: $M_r = 366,59$.

1. $K_2S_nO_6 = K_2SO_4 + SO_2 + (n-2)S$ (нагревание).
2. $K_2S_nO_6$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + S_nO_6^{2-}$,
$S_nO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HS_nO_6^- + OH^-$.

3. $K_2S_nO_{6(р)} = SO_2\uparrow + K_2SO_4 + (n-2)S\downarrow$ (кип., в разб. H_2SO_4).
4. $K_2S_nO_6 + (6n-10)HNO_3$ (конц., гор.) $= K_2SO_4 + (n-1)H_2SO_4 +$
$+ (6n-10)NO_2\uparrow + (2n-4)H_2O$.
5. $K_2S_nO_6$ (насыщ.) $+ 2HClO_4$ (конц.) $= 2KClO_4\downarrow + H_2S_nO_6$ (0° C).
6. $K_2S_nO_{6(р)} \xrightarrow[-H_2O]{KOH\ (конц.)} K_2SO_3, K_2SO_3S, K_2S, K_2SO_4$ (кип.).

438. $H_2SO_3(O_2)$ — ПЕРОКСОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Мононадсерная кислота, кислота Каро. Белая, низкоплавкая. Медленно разлагается при комнатной температуре, быстро — выше температуры плавления. Устойчива в разбавленном растворе на холоду, сильная одноосновная кислота. Разлагается водой при комнатной температуре (медленно) и при нагревании (быстро), нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 439[2, 9], 440[6].

$M_r = 114{,}08$; $t_{пл} = 45°$ C.

1. $H_2SO_3(O_2) \xrightarrow{\tau} H_2SO_4 + O^0$ (комн.),
$2H_2SO_3(O_2) = 2H_2SO_4 + O_2$ (выше 47° C).
2. $H_2SO_3(O_2) + H_2O = HSO_3(O_2)^- + H_3O^+$ (0° C).
3. $H_2SO_3(O_2) + H_2O$ (гор.) $= H_2SO_4 + H_2O_2$.
4. $H_2SO_3(O_2) + 2HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + H_2SO_4 + H_2O$.
5. $H_2SO_3(O_2) + NaOH = NaHSO_3(O_2) + H_2O$ (0° C, в этаноле),
$2H_2SO_3(O_2) + 4NaOH$ (разб., гор.) $= 2Na_2SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$.
6. $3H_2SO_3(O_2) + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 3(NH_4)_2SO_4 + N_2\uparrow + 11H_2O$.
7. $H_2SO_3(O_2) + 2KE = E_2 + K_2SO_4 + H_2O$ (E = Br, I),
$5H_2SO_3(O_2) + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 7H_2SO_4$.
8. $H_2SO_3(O_2) + HSO_3Cl = H_2S_2O_6(O_2) + HCl$.

439. $H_2S_2O_6(O_2)$ — ПЕРОКСОДИСЕРНАЯ КИСЛОТА

Надсерная кислота. Белая, очень гигроскопичная, разлагается выше температуры плавления. Устойчива в концентрнрованном растворе, разлагается в разбавленном растворе (быстро — в щелочной среде). Сильный окислитель; реагирует (полностью, но медленно) с гидратом аммиака, иодидом калия. Получение см. 424[20], 438[8], 440[6].

$M_r = 194{,}14$; $t_{пл} = 65°$ C (разл.).

1. $2H_2S_2O_6(O_2) = 2H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2$ (выше 65° C).
2. $H_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ H_2O = H_2SO_3(O_2) + H_2SO_4$ (0° C),
$H_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ 2H_2O = 2H_2SO_4 + H_2O_2$ (20—25° C).
3. $2H_2S_2O_6(O_2)$ [конц.] $+ 4NaOH = Na_2S_2O_6(O_2) + NaHSO_3(O_2) + NaHSO_4 +$
$+ 3H_2O$ (0° C),
$2H_2S_2O_6(O_2) + 8NaOH$ (разб., гор.) $= 4Na_2SO_4 + 6H_2O + O_2\uparrow$.

4. $3H_2S_2O_6(O_2) + 14(NH_3 \cdot H_2O) = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2\uparrow + 14H_2O$.
5. $H_2S_2O_6(O_2) + 2AgNO_3 + 2H_2O = (Ag^{I}Ag^{III})O_2\downarrow + 2H_2SO_4 + 2HNO_3$.
6. $H_2S_2O_6(O_2) + 2KI = I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2SO_4$.
7. $5H_2S_2O_6(O_2) + 2MnSO_4 + 8H_2O = 2HMnO_4 + 12H_2SO_4$ (кат. $AgNO_3$).
8. $H_2S_2O_6(O_2) + 4NaOH + 2M(OH)_2 = 2MO(OH)\downarrow + 2Na_2SO_4 + 4H_2O$ (M = Fe, Co, Ni).
9. $H_2S_2O_6(O_2) + H_2O_2$ (конц.) $= 2H_2SO_3(O_2)$ [на холоду].

440. $K_2S_2O_6(O_2)$ — ПЕРОКСОДИСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый; во влажном воздухе, при нагревании и длительном стоянии раствора разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде с частичным разложением, полностью разлагается горячей водой. Кристаллогидратов не образует. Типичный сильный окислитель. Получение см. 54^8, 479^{17}.

$$M_r = 270{,}32; \quad d = 2{,}477; \quad k_s = 4{,}7^{(20)},\ 11{,}0^{(40)}.$$

1. $2K_2S_2O_6(O_2) = 2K_2S_2O_7 + O_2$ (65—100° C).
2. $2K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O$ (влага воздуха) $\xrightarrow{\tau} 4KHSO_4 + O_2$ (примесь O_3).
3. $K_2S_2O_6(O_2)$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 2[K(H_2O)_6]^+ + S_2O_6(O_2)^{2-}$,
   $S_2O_6(O_2)^{2-} + 2H_2O \rightleftarrows HSO_3(O_2)^- + SO_4^{2-} + H_3O^+$ (0° C),
   $S_2O_6(O_2)^{2-} + 4H_2O \rightleftarrows 2SO_4^{2-} + H_2O_2 + 2H_3O^+$ (комн.).
4. $2K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O$ (гор.) $= 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + O_2\uparrow$ (кат. MnO_2).
5. $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = K_2SO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2$ (комн., в разб. H_2SO_4).
6. $K_2S_2O_6(O_2) + H_2O = H_2SO_3(O_2) + K_2SO_4$ (0° C, в разб. H_2SO_4),
   $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2SO_4$ (конц.) $= H_2S_2O_6(O_2)$ [конц.] $+ 2KHSO_4$ (0° C).
7. $2K_2S_2O_6(O_2) + 4KOH$ (гор.) $= 4K_2SO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кат. MnO_2).
8. $K_2S_2O_6(O_2)_{(т)} + 2SO_{3(г)} = K_2S_4O_{12}(O_2)$ [над олеумом].
9. $K_2S_2O_6(O_2) + 2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
10. $K_2S_2O_6(O_2) + 2HI = I_2\downarrow + K_2SO_4 + H_2SO_4$ (комн.),
    $5K_2S_2O_6(O_2) + 12KOH + I_2 = 10K_2SO_4 + 2KIO_3 + 6H_2O$ (кип.).
11. $K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O + MnSO_4 = MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$.
12. $3K_2S_2O_6(O_2) + 8H_2O + Cr_2(SO_4)_3 = 2KHCrO_4 + 7H_2SO_4 + 2K_2SO_4$.
13. $K_2S_2O_6(O_2)$ (конц.) $+ 3NaOH + Bi(OH)_3 = NaBiO_3\downarrow + K_2SO_4 + Na_2SO_4 +$
    $+ 3H_2O$ (кип.).
14. $K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH + 2M(OH)_2 = 2MO(OH)\downarrow + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (M = Fe, Co, Ni).

441. H_2SO_3S — ТИОСЕРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная вязкая жидкость, не затвердевает даже при очень низких температурах. Термически неустойчива. Быстро (но не мгновенно) разлагается в воде (сильная кислота), мгновенно — в присутствии серной кислоты, медленно и не полностью — в эфирном растворе при комнатной температуре. Реагирует со щелочами, галогенами. Получение см. 413^{23}, 442^6.

$M_r = 114,15.$

1. $2H_2SO_3S = H_2S + H_2S_3O_6$ (выше –78° С).
2. H_2SO_3S (разб.) + $H_2O = HSO_3S^- + H_3O^+$,

   $HSO_3S^- + H_2O \rightleftarrows SO_3S^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1,72$.
3. $H_2SO_3S_{(р)} = H_2O + S\downarrow + SO_2$ (в разб. H_2SO_4).
4. $H_2SO_3S + 2NaOH$ (разб., гор.) = $S\downarrow + Na_2SO_3 + 2H_2O$.
5. $H_2SO_3S + 4E_2 + 5H_2O = 2H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br),

   $2H_2SO_3S + I_2 = H_2S_4O_6 + 2HI$.
6. $H_2SO_3S \rightleftarrows H_2S + SO_3$ (комн., в эфире).

442. Na_2SO_3S — ТИОСУЛЬФАТ НАТРИЯ

Гипосульфит, антихлор. Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Сильный восстановитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. $39^{5,10}$, $41^{4,5}$, $416^{7,8}$.

$M_r = 158,11$; $d = 1,667$, $1,715$ (кр.); $k_s = 70,1^{(20)}$, $229^{(80)}$.

1. $Na_2SO_3S = Na_2SO_3 + S$ (220—300° С),

   $4Na_2SO_3S = 3Na_2SO_4 + Na_2(S_5)$ [до 600° С, примесь других $Na_2(S_n)$].
2. $Na_2SO_3S \cdot 5H_2O = Na_2SO_3S + 5H_2O$ (100—110° С).
3. Na_2SO_3S (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SO_3S^{2-}$,

   $SO_3S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3S^- + OH^-$; $pK_о = 12,28$.
4. $Na_2SO_3S + 2HCl$ (разб., хол.) = $2NaCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$.
5. $Na_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) + $H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2NaCl$ (кип.).
6. $Na_2SO_3S + 2HCl_{(г)} = H_2SO_3S_{(ж)} + 2NaCl$ (–80° С).
7. $Na_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) = $Na_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
8. $Na_2SO_3S_{(т)} + H_2O$ (влага) + $Cl_{2(г)} = Na_2SO_4 + 2HCl + S$.
9. $Na_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2$ (насыщ.) = $Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br).
10. $2Na_2SO_3S$ (разб.) + $I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$,

    $Na_2SO_3S + 10NaOH$ (конц.) + $4I_2 = 2Na_2SO_4 + 8NaI + 5H_2O$.
11. $2Na_2SO_3S + 6F_2 = 4NaF + 2SOF_2 + 2SO_2F_2$ (–80° С, примесь SF_6).
12. $3(Na_2SO_3S \cdot 5H_2O) + O_2 = 3Na_2SO_4 + 2S + H_2S + 14H_2O$ (60—120° С),

    $2Na_2SO_3S + O_2$ (воздух) = $2Na_2SO_4 + 2S$ (120—150° С).
13. $5Na_2SO_3S + 8NaIO_3 + H_2O = 9Na_2SO_4 + H_2SO_4 + 4I_2\downarrow$.
14. $3Na_2SO_3S + 4H_2O_2$ (конц.) = $2Na_2S_3O_6\downarrow + 2NaOH + 3H_2O$ (в этаноле).
15. $2Na_2SO_3S + H_2S_2O_6(O_2) = H_2SO_4 + Na_2SO_4 + Na_2S_4O_6$.
16. $2Na_2SO_3S$ (конц.) + $AgE = Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaE$ (E = Cl, Br, I).
17. $2Na_2SO_3S + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $[Na_2S_2O_6 + 2S\downarrow]$ (анод) +

    $+ 2NaOH$.

443. K_2SO_3S — ТИОСУЛЬФАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. Восстановитель. Получение см. 49[23], 61[4,5], 418[8,9], 419[8].

$$M_r = 190{,}33; \quad d = 2{,}23; \quad k_s = 155{,}4^{(20)},\ 312^{(90)}.$$

1. $4K_2SO_3S = 3K_2SO_4 + K_2(S_5)$ (выше 430° С).
2. $K_2SO_3S \cdot 1{,}67H_2O = K_2SO_3S + 1{,}67H_2O$ (180—200° С).
3. K_2SO_3S (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + SO_3S^{2-}$,
   $SO_3S^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSO_3S^- + OH^-$; $pK_o = 12{,}28$.
4. $K_2SO_3S + 2HCl$ (разб.) $= 2KCl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$ (комн.),
   $K_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2KCl$ (кип.).
5. $K_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) $= K_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $2K_2SO_3S + O_2$ (воздух) $= 2K_2SO_4 + 2S$ (120—150° С).
7. $K_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = K_2SO_4 + H_2SO_4 + 8HE$ (E = Cl, Br).
8. $5K_2SO_3S + 8KIO_3 + H_2O = 9K_2SO_4 + H_2SO_4 + 4I_2\downarrow$.
9. $2K_2SO_3S$ (насыщ.) $+ 3SO_2 = 2K_2S_3O_6\downarrow + S\downarrow$ (–10° С).
10. $2K_2SO_3S$ (разб.) $+ I_2 = K_2S_4O_6 + 2KI$.
11. $2K_2SO_3S + SCl_2 = K_2S_5O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).
12. $2K_2SO_3S + S_2Cl_2 = K_2S_6O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).

444. $(NH_4)_2SO_3S$ — ТИОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде; медленно разлагается в разбавленном растворе, более устойчив в концентрированном растворе. Разлагается кислотами. Восстановитель. Получение см. 275[10], 286[5,7].

$$M_r = 148{,}21; \quad d = 1{,}68; \quad k_s = 103{,}3^{(100)}.$$

1. $(NH_4)_2SO_3S \longrightarrow (NH_4)_2SO_4,\ NH_3,\ H_2S$ (150° С, примеси SO_2, S).
2. $(NH_4)_2SO_3S$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} (NH_4)_2SO_3 + S\downarrow$.
3. $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$ (разб., хол.) $= 2NH_4Cl + SO_2\uparrow + S\downarrow + H_2O$,
   $(NH_4)_2SO_3S + 2HCl$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + H_2S\uparrow + 2NH_4Cl$ (кип.).
4. $(NH_4)_2SO_3S + 2HNO_3$ (конц., хол.) $= (NH_4)_2SO_4 + S\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $(NH_4)_2SO_3S + 5H_2O + 4E_2 = 2H_2SO_4 + 2NH_4E + 6HE$ (E = Cl, Br),
   $2(NH_4)_2SO_3S$ (разб.) $+ I_2 = (NH_4)_2S_4O_6 + 2NH_4I$.
6. $2(NH_4)_2SO_3S_{(p)} + 3SO_2 = (NH_4)_2S_3O_6 + (NH_4)_2S_4O_6$ (комн.).

445. S_2F_2 — ДИФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветный газ. Существует в виде симметричного изомера со строением $(\text{—}SF)_2$ (неустойчивая форма) и несимметричного со строением $S(S)F_2$ (устойчивая форма). Выше 15° С неустойчивая форма переходит в устойчивую. При нагревании разлагается. Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелоча-

ми, кислородом. Получение неустойчивой формы см. 412[14], устойчивой формы — 412[14], 450[8].

M_r = 102,13; $d_{(ж)} = 1,5^{(-100)}$; ρ = 4,3 г/л (н. у.);

$(-SF)_2$: $t_{пл}$ = –133° C; $t_{кип}$ = +15° C;

$S(S)F_2$: $t_{пл}$ = –164,6° C; $t_{кип}$ = –10,6° C.

1. $2S_2F_2 = SF_4 + 3S$ (выше 180° C).
2. $2S_2F_2 + 2H_2O = SO_2 + 3S + 4HF$ (комн.).
3. $S_2F_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 5SO_2 + 2HF + 2H_2O$,
   $S_2F_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2H_2SO_4 + 10NO_2 + 2HF + 2H_2O$.
4. $2S_2F_2 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2SO_3 + 3S + 4NaF + 3H_2O$.
5. $2S_2F_2 + 5O_2 = SOF_4 + 3SO_3$ (200° C, *p*, кат. NO_2).

446. SF_4 — ТЕТРАФТОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. Термически устойчив. Растворяется в апротонных органических растворителях. Реагирует с водой, азотной кислотой, щелочами. Получение см. 412[10, 13], 445[1], 449[8].

M_r = 108,06; $d = 1,9191^{(-73)}$; $t_{пл}$ = –121,0° C;

$t_{кип}$ = –37° C.

1. $3SF_4 = 2SF_6 + S$ (600—650° C).
2. $SF_{4(ж)} + H_2O$ (влага воздуха) $= 2HF + SOF_2$.
3. $SF_4 + 2H_2O = SO_2 + 4HF$.
4. $SF_4 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 4HF\uparrow$ (кип.).
5. $SF_4 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2SO_3 + 4NaF + 3H_2O$.
6. $2SF_4 + O_2 = 2SOF_4$ (200° C, *p*, кат. NO_2).
7. $SF_4 + Cl_2 + CsF = S(Cl)F_5 + CsCl$ (150—175° C, *p*).
8. $SF_{4(ж)} + BF_3 = (SF_3^+)[BF_4]$, $SF_{4(ж)} + CsF = Cs[SF_5]$.
9. $SF_4 + 2HF_{(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ SF_6\uparrow$ (анод).

447. S_2F_{10} — ДЕКАФТОРИД ДИСЕРЫ

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании мономеризуется. Химически пассивен при комнатной температуре (но в меньшей степени, чем SF_6); не реагирует с холодной водой, кислотами, разбавленными щелочами. Разлагается кипящей водой и концентрированными щелочами, реагирует с хлором. Получение см. 453[4].

M_r = 254,11; $d = 2,08^{(20)}$; $t_{пл}$ = –60° C; $t_{кип}$ = +29° C.

1. $S_2F_{10(г)} = 2(\bullet SF_5)_{(г)}$ (радикал) [выше 70° C].
2. $S_2F_{10} + 6H_2O \xrightarrow{\tau} SO_2\uparrow + H_2SO_4 + 10HF$ (кип.).
3. $S_2F_{10} + 14NaOH$ (конц.) $= Na_2SO_3 + Na_2SO_4 + 10NaF + 7H_2O$ (кип.).
4. $S_2F_{10} + Cl_2 = 2S(Cl)F_5$ (200° C).

448. SF_6 — ГЕКСАФТОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. В твердом состоянии легколетучий. При нагревании разлагается. Один из наименее растворимых в воде газов (наряду с He и Ne). Химически пассивный; не реагирует с жидкой водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, водородом. Окисляет иодоводород, сероводород и активные металлы. Получение см. 412[6], 415[15], 446[9].

$$M_r = 146{,}05; \quad d_{(ж)} = 1{,}88^{(-49)}; \quad \rho = 6{,}976 \text{ г/л (н. у.)};$$

$$t_{пл} = -50{,}7° \text{ C } (p); \quad t_{субл} = -63{,}8° \text{ C}; \quad v_s = 1{,}47^{(0)},\ 0{,}55^{(25)}.$$

1. $SF_6 = S + 3F_2$ (выше 800° С).
2. $SF_6 + 4H_2O$ (пар) $= H_2SO_4 + 6HF$ (выше 300° С, *p*).
3. $SF_6 + 8HI_{(г)} = H_2S + 4I_2 + 6HF$ (200° С).
4. $SF_6 + 3H_2S = 6HF + 4S$ (400° С).
5. $SF_6 + 8Na = 6NaF + Na_2S$ (270—420° С).

449. SCl_2 — ДИХЛОРИД СЕРЫ

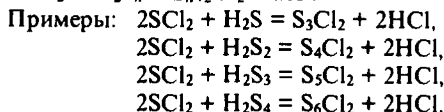
Родоначальник гомологического ряда соединений $S_nCl_2 (n = 1 \div 8)$. Темно-красная жидкость. Термически неустойчив, в комнатных условиях стабилизируется добавкой PCl_3. Реакционноактивный; реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами. Исходное вещество в процессах удлинения цепи. Получение см. 412[7, 12], 450[6].

$$M_r = 102{,}97; \quad d = 1{,}621^{(20)}; \quad t_{пл} = -121° \text{ C}; \quad t_{кип} = +59{,}6° \text{ C}.$$

1. $2SCl_2 = S_2Cl_2 + Cl_2$ (выше 70° С).
2. $SCl_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_2$ [точнее, $S(OH)_2 + S(H)O(OH)$] (0° С, в эфире),

   
   $2SCl_2 + 2H_2O = 4HCl + S\downarrow + SO_2$

   (комн.; примеси H_2SO_3S, $H_2S_nO_6$, H_2SO_4).
3. $SCl_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= H_2SO_4 + 4NO_2\uparrow + 2HCl$,
   $SCl_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2SO_2 + 2HCl$.
4. $2SCl_2 + 6NaOH$ (разб.) $= 4NaCl + S\downarrow + Na_2SO_3 + 3H_2O$.
5. $2SCl_{2ж} + O_2 = 2SCl_2O$ (примесь $S_2Cl_2O_5$).
6. $2SCl_{2(ж)} + 4SO_3 = 3SO_2 + SCl_2O + S_2Cl_2O_5$.
7. $SCl_{2(ж)} + Cl_{2(ж)} = SCl_4$.
8. $3SCl_2 + 4NaF = SF_4 + S_2Cl_2 + 4NaCl$ (68—72° С, в ацетонитриле).
9. Процесс удлинения цепи (см. также 413[21])
   $2SCl_2 + H_2S_n = S_{n+2}Cl_2 + 2HCl$ (от –20 до –6° С, в жидк. CCl_4).

   
   Примеры: $2SCl_2 + H_2S = S_3Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_2 = S_4Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_3 = S_5Cl_2 + 2HCl$,
   $2SCl_2 + H_2S_4 = S_6Cl_2 + 2HCl$.

10. $SCl_2 + 2KOH + 2SO_2 = K_2S_3O_6 + 2HCl$ (–5° С, в петролейном эфире).
11. $SCl_2 + 2K_2SO_3S = K_2S_5O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).

450. S_2Cl_2 — ДИХЛОРИД ДИСЕРЫ

Второй член гомологического ряда соединений S_nCl_2 ($n = 1 \div 8$). Бесцветная или светло-желтая (с примесями) маслянистая жидкость. В твердом состоянии оранжево-желтый, имеет строение $(\text{—}SCl)_2$ с примесью изомера $S(S)Cl_2$. Плавится и кипит без разложения. Весьма реакционноспособный; разлагается водой, кислотами, щелочами; реагирует с жидким аммиаком, водородом, серой, сероводородом. Исходное вещество в процессах удлинения цепи. Неводный растворитель для иода, хлоридов металлов. Получение см. 412[7,12], 449[1,8], 454[1,9].

$$M_r = 135{,}04; \quad d = 1{,}678^{(0)};\ 1{,}688^{(20)}; \quad t_{пл} = -77° \text{ C};$$
$$t_{кип} = +138° \text{ C}.$$

1. $S_2Cl_2 = 2S + Cl_2$ (выше 300° С).
2. $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S_2O_2 + 2HCl$ (0° С),
   $2S_2Cl_2 + 2H_2O = 4HCl + 3S\downarrow + SO_2$ (комн., примеси H_2SO_3S, $H_2S_nO_6$, H_2S),
   $S_2Cl_2 + 2H_2O = H_2S + SO_2 + 2HCl$ (кип.).
3. $S_2Cl_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 5SO_2 + 2HCl + 2H_2O$,
   $S_2Cl_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2H_2SO_4 + 10NO_2 + 2HCl + 2H_2O$.
4. $2S_2Cl_2 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 3S\downarrow + Na_2SO_3 + 4NaCl + 3H_2O$,
   $S_2Cl_2 + 6NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2S + Na_2SO_3 + 2NaCl + 3H_2O$.
5. $2S_2Cl_2 + 5O_2 = 2SO_2 + 2SO_3 + 2Cl_2$ (300—500° С).
6. $S_2Cl_{2(ж)} + Cl_{2(г)} = 2SCl_2$ (до 20° С, кат. $FeCl_3$).
7. $S_2Cl_2 + 8H_2O + 5Cl_2 = 2H_2SO_4 + 12HCl$.
8. $S_2Cl_2 + 2KF = 2KCl + S_2F_2$ [точнее, изомер $S(S)F_2$] (140—145° С).
9. $S_2Cl_2 + 2H_2O + 2SO_2 = H_2S_4O_6 + 2HCl$ (0° С).
10. $S_2Cl_{2(ж)} + SO_3 = SO_2 + S + SCl_2O$.
11. $2S_2Cl_2 + 2ZnS = 2ZnCl_2 + 6S$ (150—200° С).
12. $3S_2Cl_2 + Na_2SO_4 = 2SCl_2O_2 + 2NaCl + 5S$ (до 300° С).
13. $S_2Cl_2 + 2K_2SO_3S = K_2S_6O_6 + 2KCl$ (0° С, в конц. HCl).
14. $6S_2Cl_2 + 4LiN_3 = 3S_4N_4 + 4LiCl + 4Cl_2$ (комн., в бензоле).
15. $6S_2Cl_2 + 16NH_{3(ж)} = S_4N_4 + 8S\downarrow + 12NH_4Cl$ [примесь $S(Cl)N$].
16. Процессы удлинения цепи (см. также 413[21]).
   а) $S_2Cl_{2(ж)} + (n-2)S = S_nCl_2$ ($n = 3{,}4$);
   б) $2S_2Cl_{2(ж)} + H_2S_{n(ж)} = S_{n+4}Cl_2 + 2HCl$ ($n = 5 \div 19$).
   Примеры: $2S_2Cl_2 + H_2S = S_5Cl_2 + 2HCl$,
   $2S_2Cl_2 + H_2S_2 = S_6Cl_2 + 2HCl$,
   $2S_2Cl_2 + H_2S_3 = S_7Cl_2 + 2HCl$,
   $2S_2Cl_2 + H_2S_4 = S_8Cl_2 + 2HCl$;
   в) $nS_2Cl_{2(ж)} + (n-2)H_2 = 2S_nCl_2 + 2(n-2)HCl$ ($n > 20$).

17. $S_2Cl_2 + H_2 = 2HCl + 2S$ (150° C).
18. $S_2Cl_{2(ж)} + SbCl_3 = (S_2Cl^+) [SbCl_4]$,
$S_2Cl_{2(ж)} + HgCl_2 = (HgCl^+) [S_2Cl_3]$.
19. $2S_2Cl_{2(ж)} \rightleftarrows S_2Cl^+ + [S_2Cl_3]^-$.

451. S_nCl_2 — ДИХЛОРИДЫ ПОЛИСЕРЫ

Оранжево-красная жидкость (смесь S_nCl_2). В свободном виде выделены S_nCl_2 с $n = 3 \div 8$; в смеси существуют S_nCl_2 с $n \leq 100$ (при $n = 20 \div 24$ — очень вязкие жидкости, при $n > 28$ — твердые вещества). Термически неустойчивые. По химическим свойствам аналогичны S_2Cl_2. Низшие S_nCl_2 — исходные вещества в процессе удлинения цепи. Получение см. 449^9, 450^{16}.

S_3Cl_2: $M_r = 167,10$; $d = 1,7441^{(20)}$,

S_4Cl_2: $M_r = 199,17$; $d = 1,7774^{(20)}$,

S_5Cl_2: $M_r = 231,24$; $d = 1,8018^{(20)}$,

S_6Cl_2: $M_r = 263,30$; $d = 1,8219^{(20)}$,

S_7Cl_2: $M_r = 295,37$; $d = 1,84^{(20)}$,

S_8Cl_2: $M_r = 327,43$; $d = 1,85^{(20)}$.

1. $S_nCl_2 = S_2Cl_2 + (n - 2)S$ (выше 20° С).
2. Процесс удлинения цепи (см. также 413^{21})
$2S_nCl_2 + H_2S_n = S_{3n}Cl_2 + 2HCl$.

452. SCl_4 — ТЕТРАХЛОРИД СЕРЫ

Белое твердое вещество, желто-бурая жидкость. Термически неустойчив. Реагирует с водой, азотной кислотой, галогенидами металлов. Получение см. 449^7.

$M_r = 173,88$; $t_{пл} = (-30) \div (-20)°$ С.

1. $SCl_4 = SCl_2 + Cl_2$ (выше -15° С).
2. $SCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= SCl_2O + 2HCl$.
3. $SCl_4 + 2H_2O = 4HCl + SO_2$.
4. $SCl_4 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 4HCl$.
5. $SCl_4 + 6NaOH$ (разб.) $= 4NaCl + Na_2SO_3 + 3H_2O$.
6. $SCl_{4(ж)} + SbCl_5 = (SCl_3^+) [SbCl_6]$.

453. $S(Cl)F_5$ — ПЕНТАФТОРИД-ХЛОРИД СЕРЫ

Бесцветный газ. Плавится и кипит без разложения. Реагирует с водой (медленно), щелочами (быстро). Легко окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 446^7, 447^4.

$M_r = 162,51$; $d = 1,541^{(-60)}$; $t_{пл} = -64°$ С; $t_{кип} = -19°$ С.

1. $S(Cl)F_5 \cdot 17H_2O\downarrow$ (клатрат) $\rightleftarrows S(Cl)F_{5(p)} + 17H_2O$ (на холоду).
2. $S(Cl)F_5 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} HCl + 5HF + H_2SO_4$.
3. $S(Cl)F_5 + 8NaOH$ (разб.) $= NaCl + 5NaF + Na_2SO_4 + 4H_2O$.
4. $2S(Cl)F_5 + H_2 = S_2F_{10} + 2HCl$ (комн., свет ртутной лампы).

454. SCl_2O — ОКСИД-ДИХЛОРИД СЕРЫ

Тионилхлорид. Бесцветная жидкость, выше температуры кипения разлагается. Перегоняется в вакууме при комнатной температуре. Полиостью обезвоживает гидратированные хлориды металлов. Реагирует с водой, азотной кислотой, щелочами, металлами, жидким HF. Неводный растворитель для неполярных веществ. Получение см. 412[7], 449[5,6].

$M_r = 118{,}97$; $d = 1{,}638^{(20)}$; $t_{пл} = -104{,}5°$ C; $t_{кип} = +75{,}6°$ C.

1. $4SCl_2O = 2SO_2 + 3Cl_2 + S_2Cl_2$ (85—440° C).
2. $SCl_2O + H_2O$ (хол.) $= 2HCl + SO_2$,
   $3SCl_2O + 5H_2O = 6HCl + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ S\downarrow$ (кип.).
3. $SCl_2O + 2HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = H_2SO_4 + 2HCl + 2NO_2\uparrow$.
4. $SCl_2O + 4NaOH$ (разб.) $= 2NaCl + Na_2SO_3 + 2H_2O$.
5. $SCl_2O + 2HBr_{(г)} = SBr_2O + 2HCl$ (0° C).
6. $2SCl_2O + 4HI_{(г)} = SO_2 + S + HCl + 2I_2$ (комн.).
7. $SCl_2O_{(ж)} + 2HF_{(ж)} = SOF_2\uparrow + 2HCl\uparrow$ (кат. $SbCl_5$).
8. $SCl_2O \xrightarrow{H_2S_n} S_8O$ (–40° C, в жидк. CS_2).
9. $10SCl_2O + P_4S_{10} = 10S_2Cl_2 + P_4O_{10}$.
10. $3SCl_2O + 6Al = Al_2S_3 + Al_2O_3 + 2AlCl_3$ (400—600° C).
11. $6SCl_2O_{(ж)} + FeCl_3 \cdot 6H_2O = 6SO_2 + FeCl_3 + 12HCl$.

455. SCl_2O_2 — ДИОКСИД-ДИХЛОРИД СЕРЫ

Сульфурилхлорид. Бесцветная легкоподвижная жидкость, кипит без разложения. При стоянии желтеет из-за частичного разложения. Гидролизуется водой. Химически активный; реагирует с серной кислотой, щелочами, оксидами металлов, серой, фтором, фторидами металлов, аммиаком. Неводный растворитель для хлоридов металлов (в том числе тяжелых) и SO_3. Получение см. 415[17], 429[1], 450[12].

$M_r = 134{,}97$; $d = 1{,}667^{(20)}$; $t_{пл} = -54{,}1°$ C; $t_{кип} = +69{,}5°$ C.

1. $SCl_2O_2 = SO_2 + Cl_2$ (160—300° C).
2. $SCl_2O_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} HSO_3Cl + HCl$ (комн.),
   $SCl_2O_2 + 2H_2O = 2HCl + H_2SO_4$ (кип.)
3. $SCl_2O_2 + H_2SO_4$ (безводн.) $= 2HSO_3Cl$.
4. $SCl_2O_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2NaCl + Na_2SO_4 + 2H_2O$.
5. $5Cl_2O_{2(ж)} + 2CaO = CaSO_4 + CaCl_2$.

6. $2SCl_2O_{2(ж)} + 3S = SCl_2 + S_2Cl_2 + 2SO_2$ (кат. $AlCl_3$).
7. $SCl_2O_2 + F_2 = SO_2F_2 + Cl_2$ (комн.)
8. $SCl_2O_2 + 2NaF = SO_2F_2 + 2NaCl$ (60—150° С, p, в сульфолане).
9. $SCl_2O_2 + 2NH_3 = S(NH_2)_2O_2 + 2HCl$ (комн., в $CHCl_3$).
сульфамид

456. S_4N_4 — ТЕТРАНИТРИД ТЕТРАСЕРЫ

Оранжево-желтый, при очень низких температурах — светло-желтый (почти белый), при повышениых температурах — красиый. Имеет строение неплоского цикла. Устойчив на воздухе, при нагревании в вакууме возгоняется. Плавится и кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Не реагирует с холодной водой. Химически активный; разлагается горячей водой, концентрироваиными кислотами, щелочами; реагирует с серой, сильными восстановителями. Получение см. 412[18], 450[14, 15].

M_r = 184,29; d = 2,22; $t_{пл}$ = 178° С; $t_{кип}$ = 185° С.

1. $S_4N_4 = 2S_2N_2$ (80° С, кат. AgF_2).
$nS_4N_4 = 4(SN)_n$ (124—139° С),
$S_4N_4 = 4S + 2N_2$ (выше 200° С).
2. $S_4N_4 + 6H_2O$ (гор.) $= 4NH_3\uparrow + S\downarrow + 3SO_2\uparrow$ (примеси $H_2S_nO_6$, H_2SO_3S).
3. $S_4N_4 + 4HCl$ (конц., гор.) $+ 6H_2O = 4NH_4Cl + S\downarrow + 3SO_2\uparrow$,
$S_4N_4 + 8HNO_3$ (конц., гор.) $+ 4H_2O = 4SO_2\uparrow + 4NO_2\uparrow + 4NH_4NO_3$.
4. $S_4N_4 + 6NaOH$ (разб.) $+ H_2O = 4(NH_3 \cdot H_2O) + S\downarrow + 3Na_2SO_3$.
5. $S_4N_4 + 4S = 2S_4N_2$ (110° С, p, в жидк. CS_2).
6. $S_4N_4 + 24HI = 4H_2S + 10I_2\downarrow + 4NH_4I$ (примесь S).
7. $S_4N_4 + K = K(S_4N_4^-)$ [на холоду, в тетрагидрофуране].

СЕЛЕН

457. Se — СЕЛЕН

Халькоген, неметалл. Существует в виде кристаллических модификаций: устойчивая — серый (металлический) α-Se и неустойчивая — красный β-Se; известен также аморфный Se (окраска серая или красная), в особых условиях получен темно-желтый коллоидный Se. В газообразном состоянии желтый. Красный β-Se состоит из молекул Se_8. Аморфный Se немного растворяется в сероуглероде. Не реагирует с жидкой водой, хлороводородом, иодом. Реагирует с серной кислотой (кроме β-Se), азотной кислотой, щелочами, водородом, галогенами, металлами. Получение см. 460[10, 11], 462[4, 6—8], 463[5, 8], 464[11].

M_r = 78,96; d = 4,79(α), 4,46(β), 4,28 (аморфн.);
$t_{пл}$ = 217° С; $t_{кип}$ = 685,3° С

1. Se (аморфн.) $+ 2H_2O$ (пар) $= SeO_2 + 2H_2$ (150° С)

2. $8Se + 4H_2SO_4$ (конц., хол.) $=(Se_8^{2+})S_3O_{10}$ (зел.) $+ SO_2\uparrow + 4H_2O$,
$Se + 2H_2SO_4$ (конц.) $= SeO_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.)
3. $3(\alpha\text{-}Se) + 4HNO_3$ (разб., гор.) $+ H_2O = 3H_2SeO_3 + 4NO\uparrow$,
$\beta\text{-}Se + 4HNO_3$ (конц.) $= H_2SeO_3 + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
4. $3Se + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2SeO_3 + 2Na_2Se + 3H_2O$ (кип.)
5. $Se + 2H^0$(Mg, разб. HCl) $= H_2Se$ (комн.),
$Se + H_2 = H_2Se$ (350–450° C).
6. $Se + O_2 = SeO_2$ (250° C, кат. NO_2).
7. $2Se + 5F_2 = SeF_6 + SeF_4$ (комн.)
8. $2Se$ (суспензия) $+ Cl_2 = Se_2Cl_2$ (в жидк. CCl_4),
$Se + 2Cl_2 = SeCl_4$ (комн.)
9. $3Se$ (суспензия) $+ 3Br_2 = Se_2Br_2 + SeBr_4\downarrow$ (комн., в жидк. CS_2),
Se (порошок) $+ 3H_2O + 2I_2 = H_2SeO_3 + 4HI$ (25–30° C).
10. $Se + 2M = M_2Se$ (–40° C, в жидк. NH_3; M = Na, K).
11. $3Se + 2Al = Al_2Se_3$ (600–650° C).
12. $Se + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 4H_2O$.
13. $Se + 3KNO_3 + 2KOH = K_2SeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (350–400° C).
14. $3Se + 4ClF_3 = 3SeF_4 + 2Cl_2$ [20° C, примесь $Se(Cl)F_5$].
15. $5Se + 6BrF_5 = 5SeF_6 + 3Br_2$ (100° C).
16. $Se + 3F_2 + NaClO =(SeF_5^+)ClO + NaF$ (комн.).
17. Se (коллоид) $+ Na_2(S_n) = Na_2[SeS_2] + (n-2)S\downarrow$ (на свету).
18. $Se + Na_2SO_3$ (конц., гор.) $= Na_2SO_3Se$ (селеносульфат натрия).
19. $5(\alpha\text{-}Se) + 3H_2O + 4HIO_3 = 5H_2SeO_3 + 2I_2\downarrow$ (20–30° C),
$5(\beta\text{-}Se) + 4HIO_{3(т)} = 5SeO_2 + 2I_2 + 2H_2O$ (200° C).
20. $Se + H_2O + 2H_2SeO_4 \xrightarrow{\tau} 3H_2SeO_3$ (комн.),
$Se + 2H_2SeO_4$ (конц.) $= 3SeO_2\downarrow + 2H_2O$ (выше 100° C).
21. $Se \xrightarrow[EF_3]{EF_5,\ HF_{(ж)}} (Se_4^{2+})[EF_6]_2, (Se_8^{2+})[EF_6]_2$ (E = As, Sb).
22. Se (аморфн.) $\xrightarrow{72°\ C} \beta\text{-}Se_{(т)} \xrightarrow{130°\ C} \alpha\text{-}Se_{(т)}$,
$Se_{8(г)} \xrightarrow{до\ 850°\ C} [Se_{6(г)} + Se_{4(г)}] \xrightarrow{900-1000°\ C} Se_{2(г)} \xrightarrow{>1500°\ C} Se_{(г)}$.

458. H_2Se — СЕЛЕНОВОДОРОД

Бесцветный газ. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Медленно разлагается в разбавленном растворе. Реагирует с кислотами-окислителями. Нейтрализуется щелочами. Восстановитель, легко окисляется O_2 воздуха. Получение см. 457^5, 459^4.

$M_r = 80{,}98$; $\rho = 3{,}6643$ г/л (н. у.); $t_{пл} = 65{,}72°$ C;
$t_{кип} = -41{,}5°$ C; $v_s = 377^{(4)}, 270^{(25)}$.

1. $H_2Se = H_2 + Se$ (до 300° C).

2. H_2Se (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HSe^- + H_3O^+$; $pK_к = 3,81$,

$HSe^- + H_2O \rightleftarrows Se^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 11,00$.

3. $H_2Se_{(р)} \xrightarrow{\tau} H_2 + Se\downarrow$ (комн., примесь H_2Se_n).
4. $H_2Se + 6HNO_3$ (конц.) $= H_2SeO_3 + 6NO_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $H_2Se + NaOH$ (разб.) $= NaHSe + H_2O$,
$H_2Se + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2Se + 2H_2O$.
6. $2H_2Se_{(р)} + O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2H_2O + 2Se\downarrow$ (комн.),
$2H_2Se + 3O_2 = 2SeO_2 + 2H_2O$ (сгорание на воздухе).
7. H_2Se (насыщ.) + $S \xrightarrow{\tau} H_2S + Se\downarrow$ (комн.).
8. $H_2Se_{(г)} + 2Na = Na_2Se + H_2$ (100° С).
9. $H_2Se + PbO = PbSe + H_2O$ (выше 300° С).
10. $2H_2Se + 2CuSO_4 = Cu_2Se\downarrow + Se\downarrow + 2H_2SO_4$ (примесь CuSe).

459. Na_2Se — СЕЛЕНИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Медленно разлагается в холодной воде, быстро — при кипячении. Образует кристаллогидраты $Na_2Se \cdot nH_2O$ (n = 4, 5, 9, 10, 16). Не растворяется в жидком аммиаке. Разлагается сильными кислотами. Типичный восстановитель, легко окисляется O_2 воздуха. Получение см. 457[10], 458[5, 8], 463[1, 10].

$M_r = 124,94$; $d = 2,5$; $t_{пл} \approx 875°$ С.

1. $Na_2Se + H_2O$ (влага) $= 2NaOH + H_2Se$ (комн., в отсутствие O_2, CO_2).
2. Na_2Se (разб.) + $8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + Se^{2-}$ (в атмосфере N_2),

$Se^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSe^- + OH^-$; $pK_о = 3,00$.

3. $Na_2Se + H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2(Se_n)$, Se, NaOH, H_2 (кип.).
4. $Na_2Se + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2Se\uparrow$.
5. $Na_2Se + 8HNO_3$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
6. $Na_2Se_{(р)} + (n - 1)Se = Na_2(Se_n)$ [кип., $n = 2 \div 6$].
7. Na_2Se (конц.) + H_2Se (насыщ.) $= 2NaHSe$.
8. $2Na_2Se + 2H_2O + O_2$ (воздух) $= 2Se\downarrow + 4NaOH$ [примесь $Na_2(Se_n)$].

460. SeO_2 — ДИОКСИД СЕЛЕНА

Селенолит. Белый, сильнолетучий (в отличие от TeO_2). В газообразном состоянии зеленовато-желтый. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель и слабый восстановитель; реагирует с пероксидом водорода, сероводородом, диоксидом серы. Получение см. 457[1, 2, 6, 19, 20], 461[1, 5, 9], 462[1], 465[5].

$M_r = 110,96$; $d = 3,954$; $t_{субл.} = 315°$ С;

$t_{пл} = 340°$ С (p); $k_s = 264^{(22)}, 471^{(65)}$.

1. $SeO_2 + H_2O = H_2SeO_3$ (комн.)
2. $SeO_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_3 + H_2O$,
$SeO_2 + M(OH)_2 = MSeO_3 + 2H_2O$ (при нагревании; M = Pb, Ni, Cu).
3. $SeO_2 + 2HF_{(ж)} = H_2[SeO_2F_2]$.
4. $SeO_2 + 2HCl_{(г)} = H_2[SeCl_2O_2]_т$ (комн.).
5. $SeO_2 + 2HCl_{(г)} = SeCl_2O$ (в конц. H_2SO_4, примеси $SeCl_2$, Cl_2).
6. $SeO_2 + 2SCl_2O = SeCl_4 + 2SO_2$ (75—90° С).
7. $5SeO_2 + 2HNO_3$ (разб.) $+ 4H_2O + 2KBrO_3 = 5H_2SeO_4 + Br_2 + 2KNO_3$.
8. $SeO_2 + H_2O_2$ (конц.) $= H_2SeO_4$ (кип. в атмосфере O_2),
$SeO_2 + Na_2O_2 = Na_2SeO_4$ (аыше 350° С).
9. $SeO_2 + Se + 2F_2 = 2SeOF_2$ (50—75° С).
10. $SeO_2 + 2H_2S_{(г)} = Se + 2H_2O + 2S$,
$SeO_2 + 2SO_{2(г)} = Se + 2SO_3$.
11. $SeO_2 + N_2H_4 \cdot H_2O$ (гор.) $= Se\downarrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.
12. $2SeO_{2(г)} \rightleftarrows 2SeO_{(г)} + O_2$ (выше 1000° С).

461. SeO_3 — ТРИОКСИД СЕЛЕНА

Белый в твердом, жидком и газообразном состоянии. При слабом нагревании сублимируется, при умеренном нагревании разлагается. Растворяется в жидком диоксиде серы, уксусном ангидриде. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой, щелочами, галогеноводородами, неметаллами. Очень сильный окислитель. Получение см. 461[1], 465[8].

$M_r = 126{,}96$; $d_{(ж)} = 2{,}75^{(119)}$, $t_{пл} = 118{,}5°$ С; $t_{субл.} > 100°$ С.

1. $4SeO_3 = 2(SeO^{2+})SeO_{4(т)} + O_2$ (175° С, вак.),
$2SeO_3 = 2SeO_2 + O_2$ (выше 185° С).
2. $SeO_3 + H_2O = H_2SeO_4$.
3. $SeO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2SeO_4 + H_2O$.
4. $SeO_3 + 2HCl$ (конц.) $= H_2SeO_3 + Cl_2\uparrow$ (θ° С).
5. $SeO_3 + 2HCl_{(г)} = SeO_2 + Cl_2 + H_2O$ (комн.)
6. $SeO_3 + HF_{(ж)} = HSeO_3F$.
7. $2SeO_3 + 3S = 2Se + 3SO_2$ (90—120° С).
8. $SeO_3 + H_2SeO_4$ (конц.) $= H_2Se_2O_7$.

462. H_2SeO_3 — СЕЛЕНИСТАЯ КИСЛОТА

Белая, гигроскопичная. Медленно разлагается в сухом воздухе и в растворе, быстро — при нагревании выше температуры плавления. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. В вакууме подвергается перекристаллизации из раствора. Нейтрализуется щелочами. Высокореакционноспособная; проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 457[3,19,20], 458[4], 460[1], 461[4], 464[1,10].

$M_r = 128{,}97$; $d = 3{,}004$; $t_{пл} = 66{,}5°$ С.

1. $H_2SeO_3 = SeO_2 + H_2O$ (выше 70° C или над P_4O_{10}).

2. H_2SeO_3 (конц.) + $H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + H_3O^+$,

$2\,HSeO_3^- \rightleftarrows Se_2O_5^{2-} + H_2O$.

3. H_2SeO_3 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}61$,

$HSeO_3^- + H_2O \rightleftarrows SeO_3^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}32$.

4. $H_2SeO_3 + 4HCl$ (конц.) = $Se\downarrow + 2Cl_2 + 3H_2O$.

5. $H_2SeO_3 + NaOH$ (разб.) = $NaHSeO_3 + H_2O$,
$H_2SeO_3 + 2NaOH$ (конц.) = $Na_2SeO_3 + 2H_2O$,
$H_2SeO_3 + 2NaOH$ (насыщ.) + $H_2O = Na_2[Se(OH)_6]$.

6. $H_2SeO_3 + 4HI = Se\downarrow + 2I_2\downarrow + 3H_2O$.

7. $H_2SeO_3 + 2H_2S = Se\downarrow + 2S\downarrow + 3H_2O$.

8. $H_2SeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O$ = Se (коллоид) + $N_2\uparrow + 4H_2O$ (кип. в темноте).

9. $He_2SeO_3 + E_2 + H_2O = H_2SeO_4 + 2HE$ (E = Cl, Br),
$H_2SeO_3 + H_2O_2$ (конц.) = $H_2SeO_4 + H_2O$.

10. $5H_2SeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5H_2SeO_4 + 2MnSO_4 + 3H_2O +$
$+ K_2SO_4$.

11. $H_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2HNO_3$.

12. $H_2SeO_3 + HClO_4$ (безводн.) = $Se(OH)_3^+$ (или $H_3SeO_3^+$) + ClO_4^-.

13. $H_2SeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$(катод) + H_2SeO_4 (анод).

463. Na_2SeO_3 — СЕЛЕНИТ НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается в горячей воде, сильных кислотах, реагирует с галогенами, углеродом, водородом. Восстановитель более слабый и окислитель более сильный, чем Na_2SO_3. Получение см. 460^2, 462^5, 465^1.

$M_r = 172{,}94$; $t_{пл} = 710°$ C (разл.); $k_s = 60^{(37)}, 85^{(89)}$.

1. $2Na_2SeO_3 = 2Na_2Se + 3O_2$ (выше 710° C, примесь $Na_2Se_2O_5$).

2. $Na_2SeO_3 \cdot 5H_2O = Na_2SeO_3 + 5H_2O$ (40° C, вак.).

3. Na_2SeO_3 (конц.) + $H_2O \rightleftarrows Na_2Se_2O_5 + 2NaOH$.

4. Na_2SeO_3 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SeO_3^{2-}$,

$SeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HSeO_3^- + OH^-$; $pK_o = 5{,}68$.

5. $Na_2SeO_3 + 6HCl$ (конц.) = $2NaCl + Se\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$.

6. $Na_2SeO_3 + 2AgNO_3 = Ag_2SeO_3\downarrow + 2NaNO_3$.

7. $Na_2SeO_3 + H_2O_2$ (конц.) = $Na_2SeO_4 + H_2O$,
$Na_2SeO_3 + Cl_2 + 2NaOH$ (разб.) = $Na_2SeO_4 + 2NaCl + H_2O$.

8. $Na_2SeO_3 + 2H[SnCl_3] + 8HCl$ (разб.) = $Se\downarrow + 2H_2[SnCl_6] + 2NaCl + 3H_2O$.

9. $Na_2SeO_3 + KNO_3 = Na_2SeO_4 + KNO_2$ (350—400° C),
$2Na_2SeO_3 + O_2$ (воздух) = $2Na_2SeO_4$ (700—725° C).

10. $Na_2SeO_3 + 3H_2 = Na_2Se + 3H_2O$ (550— 650° C),
$2Na_2SeO_3 + 3C$ (кокс) $= 2Na_2Se + 3CO_2$ (600— 700° C).

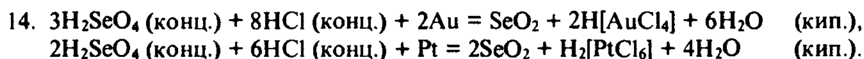
11. $Na_2SeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ Na_2SeO_4$ (анод).

464. H_2SeO_4 — СЕЛЕНОВАЯ КИСЛОТА

Белая, весьма гигроскопичная. Расплав — маслянистая жидкость, склонная к переохлаждению (до +15° С, $d_{(ж)} = 2,60^{(15)}$). Перегоняется в вакууме без разложения. При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, в разбавленном растворе — сильная кислота. Гидрат $H_2SeO_4 \cdot H_2O$ имеет ионное строение $H_3O^+ HSeO_4^-$. Нейтрализуется щелочами. Более сильный окислитель, чем серная кислота (даже в умеренно разбавленном растворе), но реагирует медленно. С концентрированной хлороводородной кислотой образует смесь, подобную по окислительной способности «царской водке». Получение см. 460^8, 461^2, $462^{9,\,13}$.

$M_r = 144,97$; $d = 2,95$; $t_{пл} = 62,4°$ С; $k_s = 566,6^{(20)}, 2757^{(50)}$.

1. $H_2SeO_4 \xrightarrow{\tau} SeO_3 + H_2O$ (комн., над P_4O_{10}),
$2H_2SeO_4 = 2H_2SeO_3 + O_2$ (до 70° С, вак.),
$2H_2SeO_4 = SeO_2 + O_2 + 2H_2O$ (160—200° С).
2. $H_2SeO_4 \cdot H_2O_{(т)} = H_2SeO_4$ (безводн.) $+ H_2O$ (140° С, вак.).
3. H_2SeO_4 (конц.) $+ H_2O$ (хол.) $= H_2SeO_4 \cdot H_2O \rightleftarrows HSeO_4^- + H_3O^+$,
$HSeO_4^- + H_2O \rightleftarrows SeO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 1,66$.
4. H_2SeO_4 (разб.) $+ 2H_2O = SeO_4^{2-} + 2H_3O^+$.
5. H_2SeO_4 (конц.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaHSeO_4 + H_2O$,
H_2SeO_4 (разб.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Na_2SeO_4 + 2H_2O$.
6. H_2SeO_4 (разб.) $+ M_2CO_3 = M_2SeO_4 + CO_2\uparrow + H_2O$ (M = Na, K).
7. $2H_2SeO_4$ (безводн.) $+ Na_2CO_3 = 2NaHSeO_4 + CO_2 + H_2O$ (70— 80° С),
$2H_2SeO_4$ (безводн.) $+ Na_2CO_3 = Na_2Se_2O_7 + CO_2 + 2H_2O$ (120— 150° С).
8. $H_2SeO_4 + BaCl_2 = 2HCl + BaSeO_4\downarrow$.
9. $2H_2SeO_4$ (конц.) $+ Na_2O_2 = H_2SeO_3(O_2) + Na_2SeO_4 + H_2O$ (до 0° С).
10. $2H_2SeO_4$ (конц.) $+ 2Ag = Ag_2SeO_4\downarrow + H_2SeO_3 + H_2O$,
$6H_2SeO_4 + 2Au = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$ (200° С).
$2H_2SeO_4$ (конц., гор.) $+ Cu = CuSeO_4 + SeO_2 + 2H_2O$,
$4H_2SeO_4$ (конц.) $+ 3Hg = Hg_2SeO_4\downarrow + HgSeO_4 + 2SeO_2 + 4H_2O$ (кип.).
11. $2H_2SeO_4$ (разб.) $+ 3N_2H_5Cl = 2Se$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow + 3HCl + 8H_2O$,
H_2SeO_4 (разб.) $+ 3H[SnCl_3] + 9HCl = Se\downarrow + 3H_2[SnCl_6] + 4H_2O$.
H_2SeO_4 (разб.) $+ 6H^0(Zn) = \alpha\text{-}Se\downarrow + 4H_2O$.
12. $H_2SeO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = H_2SeO_3 + Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$.
13. H_2SeO_4 (безводн.) $+ 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2SeO_3 + 2Cl^0 + H_2O$,
H_2SeO_4 (конц.) $+ 2HCl$ (конц.) $= SeO_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).


14. $3H_2SeO_4$ (конц.) + $8HCl$ (конц.) + $2Au = SeO_2 + 2H[AuCl_4] + 6H_2O$ (кип.),
$2H_2SeO_4$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) + $Pt = 2SeO_2 + H_2[PtCl_6] + 4H_2O$ (кип.).

465. Na_2SeO_4 — СЕЛЕНАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения под избыточным давлением, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, триоксидом серы, водородом, углеродом. Получение см. 457[12], 463[7, 9, 11], 464[5, 6, 9].

$M_r = 188{,}94$; $d = 3{,}21$; $t_{пл} = 730°$ C (p); $k_s = 57{,}2^{(25)}$, $74{,}8^{(75)}$.

1. $2Na_2SeO_4 = 2Na_2SeO_3 + O_2$ (500° C).
2. $Na_2SeO_4 \cdot 10H_2O = Na_2SeO_4 + 10H_2O$ (200° C, вак.).
3. Na_2SeO_4 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + SeO_4^{2-}$.
4. Na_2SeO_4 (конц.) + H_2SeO_4 (конц.) = $2NaHSeO_4$.
5. $Na_2SeO_4 + 4HCl$ (конц.) = $SeO_2 + Cl_2\uparrow + 2NaCl + 2H_2O$ (кип.).
6. $Na_2SeO_4 + 4H_2 = Na_2Se + 4H_2O$ (600—700° C),
$Na_2SeO_4 + 4C$ (кокс) = $Na_2Se + 4CO$ (750—900° C).
7. $Na_2SeO_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaSeO_4\downarrow$.
8. $Na_2SeO_4 + SO_3 = Na_2SO_4 + SeO_3$ (110° C).

466. $SeCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД СЕЛЕНА

Светло-желтое твердое вещество, темно-красная жидкость. Летучий, плавится только под избыточным давлением, при умеренном нагревании разлагается. Реагирует с водой, щелочамн, хлороводородом, хлоридами металлов. Получение см. 457[8], 460[6].

$M_r = 220{,}77$; $d = 3{,}80$; $t_{пл} = 305°$ C (p); $t_{субл} > 196°$ C.

1. $SeCl_{4(г)} = SeCl_{2(г)} + Cl_2$ (200 –300° C, примесь Se),
$SeCl_{4(г)} = Se + 2Cl_2$ (выше 350° C, примесь $SeCl_2$).
2. $SeCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) = $SeCl_2O + 2HCl$.
3. $SeCl_4 + 3H_2O = H_2SeO_3 + 4HCl$.
4. $SeCl_4 + 6NaOH$ (разб.) = $Na_2SeO_3 + 4NaCl + 3H_2O$.
5. $SeCl_4 + SeO_2 = 2SeCl_2O$ (66° C, вак., в конц. H_2SO_4).
6. $SeCl_4 + 4HCl$ (конц.) + $2TlNO_3 = Se\downarrow + 2H[TlCl_4] + 2HNO_3$.
7. $SeCl_{4(г)} + AlCl_3 = (SeCl_3^+)[AlCl_4^-]$.
8. $SeCl_4 + 2HCl_{(г)} = H_2[SeCl_6]_р$ (0° C, в конц. HCl),
$SeCl_4 + 2MCl = M_2[SeCl_6]$ (0° C, в конц. HCl; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

ТЕЛЛУР. ПОЛОНИЙ

467. Te — ТЕЛЛУР

Халькоген, неметалл. Серый с металлическим блеском. В газообразном состоянии состоит из молекул Te_2 и имеет желтую окраску. Не реагирует с водой,

хлороводородом, серой, азотом. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями и щелочами, атомным водородом, кислородом, галогенами, металлами. Получение см. 470[5, 6], 473[7, 11], 476[5].

$$M_r = 127{,}60; \quad d = 6{,}00 \div 6{,}25; \quad t_{пл} = 449{,}8° C; \quad t_{кип} = 990° C.$$

1. $Te + 2H_2O$ (пар) $= TeO_2 + 2H_2$ (100—160° C).
2. $4Te + 4H_2SO_4$ (конц.) $= (Te_4^{2+})S_3O_{10}$ (красн.) $+ SO_2 + 4H_2O$.
3. $2Te + 8HNO_3$ (конц.) $= 2TeO_2\downarrow$ (красн.) $+ 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
4. $3Te + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2TeO_3 + 2Na_2Te + 3H_2O$ (кип.).
5. $Te + 2H^0$ (Al, разб. HCl) $= H_2Te$ (0° C).
6. $Te + O_2 = TeO_2$ (выше 450° C).
7. $Te + 3F_2 = TeF_6$ (100— 120° C),
   $Te + 2TeF_6 = 3TeF_4$ (200° C).
8. $Te + 2Cl_2 = TeCl_4$ (100° C).
9. $Te + 2Br_2 \xrightarrow{\tau} TeBr_4$ (0° C).
10. $Te + 2I_2$ (влажн.) $= TeI_4$ (комн.).
11. $Te + 2M = M_2Te$ (–40° C, в жидк. NH_3; M = Na, K).
12. $3Te + 2Al = Al_2Te_3$ (выше 500° C, в атмосфере Ar).
13. $Te + 2SCl_2O = TeCl_4 + SO_2 + S$ (выше 600° C, в атмосфере CO_2).
14. $Te + 3H_2O_2$ (конц.) $= H_6TeO_6$ (кип. в разб. H_2SO_4),
    $Te + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2H_2O$.
15. $5Te + 6HClO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 3Cl_2$.
16. $Te + 2KNO_3 = TeO_2 + KNO_2$ (400—430° C).
17. $5Te + 6BrF_5 = 5TeF_6 + 3Br_2$ (20° C).
18. $Te + 3F_2 + H_2SO_4$ (безводн.) $= (TeF_5^+)HSO_4 + HF$ (40—50° C).
19. $Te + 3F_2 + 2MF = M_2[TeF_8]$ (75° C; M = Rb, Cs).
20. Te (коллоид) $+ Na_2(S_n) = Na_2[TeS_3] + (n— 3)S\downarrow$.
21. $4Te + 3EF_5 = (Te_4^{2+})[EF_6]_2 + EF_3$ (в жидк. HF; E = As, Sb).
22. $2Te + 2H_2O$ (разб. H_2SO_4) $\xrightarrow{электролиз}$ $2H_2Te\uparrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) [0° C].
23. $2Te_{(ж)} = Te_{2(г)}$ (1000— 1200° C),
    $Te_{2(г)} \rightleftarrows 2Te_{(г)}$ (выше 1400° C).

468. H_2Te — ТЕЛЛУРОВОДОРОД

Бесцветный газ. В жидком состоянии разлагается на свету. При растворении в воде (насыщенный раствор — децимолярный) быстро разлагается; слабая кислота. Реагирует с кислотами-окислителями, щелочами. Очень сильный восстановитель; легко окисляется O_2 воздуха в газообразном состоянии и растворе. Получение см. 467[5, 22], 469[4].

$$M_r = 129{,}62; \quad \rho = 5{,}81 \text{ г/л (н. у.)}; \quad t_{пл} = -51° C; \quad t_{кип} = -1{,}8° C; \quad v_s = 100^{(0)}.$$

1. $H_2Te_{(ж)} \longrightarrow H_2, Te, H_2Te_n$ (на свету),
$H_2Te_{(г)} = H_2 + Te$ (выше 20° С).
2. $H_2Te_{(р)} \xrightarrow{\tau} H_2 + Te\downarrow$ (комн., примесь H_2Te_n).
3. H_2Te (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows HTe^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}64$,
$HTe^- + H_2O \rightleftarrows Te^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 12{,}17$.
4. $H_2Te + 6HNO_3$ (конц.) $= TeO_2\downarrow + 6NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $H_2Te + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2Te + 2H_2O$.
6. $2H_2Te + O_2$ (воздух) $= 2H_2O + 2Te$ (комн.),
$2H_2Te + 3O_2 = 2H_2O + 2TeO_2$ (сгорание на воздухе).
7. $H_2Te + H_2O_2$ (разб.) $= Te\downarrow + 2H_2O$.

469. Na_2Te — ТЕЛЛУРИД НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Чувствителен к O_2 воздуха. Растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону) и в жидком аммиаке. Полностью разлагается в кипящей воде. Разлагается сильными кислотами, присоединяет теллур. Получение см. 467^{11}, 468^{5}.

$M_r = 173{,}58$; $d = 2{,}90$; $t_{пл} = 1035°$ С.

1. $Na_2Te \cdot 9H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_2Te$ (насыщ.) $+ 9H_2O$ (комн., в атмосфере H_2).
2. Na_2Te (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + Te^{2-}$,
$Te^{2-} + H_2O \rightleftarrows HTe^- + OH^-$; $pK_о = 1{,}83$.
3. $Na_2Te \xrightarrow{H_2O} Na_2(Te_n), Te, NaOH, H_2$ (кип.).
4. $Na_2Te + 2HCl$ (разб.) $= 2NaCl + H_2Te\uparrow$ (на холоду).
5. $2Na_2Te + 2H_2O + O_2$ (воздух) $= 2Te\downarrow + 4NaOH$ [примесь $Na_2(Te_n)$].
6. $Na_2Te + (n-1)Te = Na_2(Te_n)$ (кип., $n \le 7$).
7. $Na_2Te + 2AgNO_3 = Ag_2Te\downarrow + 2NaNO_3$.

470. TeO_2 — ДИОКСИД ТЕЛЛУРА

Теллурит. Белый, при нагревании выше температуры плавления желтеет, малолетучий. Не реагирует с водой. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с концентрированными кислотами, щелочами. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получеиие см. $467^{1,3,16}$, 473^{3}, 474^{1}.

$M_r = 159{,}60$; $d = 5{,}67$; $t_{пл} = 733°$ С; $t_{кип} = 1257°$ С.

1. $TeO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Te^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{18-25} = 53{,}52$.
2. $2TeO_2 + 2HCl$ (конц.) $= Te_2Cl_2O_3 + H_2O$,
$2TeO_2 + H_2SO_4$ (конц., хол.) $= Te_2(SO_4)O_3 + H_2O$.
3. $TeO_2 + 2MOH$ (конц.) $= M_2TeO_3 + H_2O$ ($M = Na, K$).
4. $TeO_2 + M_2O = M_2TeO_3$ (при нагревании; $M = Li, Na, K, Rb, Cs$).
5. $TeO_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = Te\downarrow + N_2\uparrow + 3H_2O$.

6. $TeO_2 + C$ (кокс) $= Te + CO_2$ (600—700° С),
$TeO_2 + 2H_2 = Te + 2H_2O$ (1000° С).
7. $5TeO_2 + 2KMnO_4 + 6HNO_3 + 12H_2O = 5H_6TeO_6 + 2KNO_3 + 2Mn(NO_3)_2$.
8. $TeO_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow$,
$3TeO_2 + 4KOH$ (конц.) $+ 4H_2O + 2KO_2 = 3K_2H_4TeO_6\downarrow$.
9. $2TeO_{2(г)} \rightleftarrows 2TeO_{(г)} + O_2$ (выше 1000° С).

471. TeO_3 — ТРИОКСИД ТЕЛЛУРА

Серый (кристаллический) или ярко-желтый (аморфный). Кислотные свойства выражены слабо; плохо реагирует с холодной водой, разбавленными кислотами и щелочами. Кристаллическая форма химически пассивна. Аморфная форма реагирует с горячей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, концентрированными щелочами, HF. Слабый окислитель. Получение см. 474[1].

$M_r = 175,60$; $d = 6,21$, $5,075$ (аморфн.); $k_s = 0,05^{(18)}$.

1. $2TeO_3 = 2TeO_2 + O_2$ (выше 400° С).
2. TeO_3 (аморфн.) $+ 3H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} H_6TeO_6$.
3. $TeO_3 + 2HCl$ (конц.) $= H_2TeO_3\downarrow + Cl_2\uparrow$ (кип.).
4. TeO_3 (аморфн.) $+ 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O = Na_2H_4TeO_6\downarrow$.
5. $TeO_3 + 3Ag_2O = Ag_6TeO_6$ (200° С).
6. $TeO_3 + 5HF_{(ж)} = H[TeOF_5]_{(т)} + 2H_2O$ (комн.),
$TeO_3 + 4HF_{(ж)} + MF = M[TeOF_5] + 2H_2O$
(комн., $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

472. H_2TeO_3 — ТЕЛЛУРИСТАЯ КИСЛОТА

Белая, не растворяется в воде. Из раствора выпадает гидрат $TeO_2 \cdot nH_2O$, при старении переходит в $H_2TeO_3 \cdot H_2O$. Реагирует с концентрированными кислотами, щелочамн. Сильный окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 471[3], 473[3, 4], 475[4].

$M_r = 177,61$; $d = 3,05$; $k_s = 5,3 \cdot 10^{-5}$.

1. $H_2TeO_3 = TeO_2 + H_2O$ (выше 40° С).
2. $H_2TeO_3 + 4HCl$ (конц.) $= Te\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $2H_2TeO_3 + HNO_3$ (конц., хол.) $= Te_2(NO_3)O_3(OH) + 2H_2O$.
4. $H_2TeO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2TeO_3 + 2H_2O$.
5. $H_2TeO_3 + N_2H_4 \cdot H_2O = Te$ (коллоид) $+ N_2\uparrow + 4H_2O$ (30—40° С),
$H_2TeO_3 + 2SO_2 + H_2O = Te\downarrow + 2H_2SO_4$.
6. $5H_2TeO_3 + 6HNO_3 + 7H_2O + 2KMnO_4 = 5H_6TeO_6 + 2Mn(NO_3)_2 + 2KNO_3$,
$H_2TeO_3 + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Na_2H_4TeO_6\downarrow + H_2O$.
7. $H_2TeO_3 + M(NO_3)_2 = MTeO_3\downarrow + 2HNO_3$ ($M = Ca, Sr, Ba, Pb$).

473. Na_2TeO_3 — ТЕЛЛУРИТ НАТРИЯ

Белый, устойчив на воздухе и при нагревании в инертной атмосфере. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону). Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами, диоксидом углерода в растворе. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получеиие см. 470[3, 4], 472[4].

$$M_r = 221{,}58.$$

1. Na_2TeO_3 (разб.) + $8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + TeO_3^{2-}$,
   $TeO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HTeO_3^- + OH^-$; $pK_o = 3{,}30$.
2. $2Na_2TeO_3$ (конц.) + $H_2O \rightleftarrows Na_2Te_2O_5 + 2NaOH$.
3. $Na_2TeO_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= H_2TeO_3\downarrow + 2NaNO_3$ (0° С),
   $Na_2TeO_3 + 2HNO_3$ (разб., гор.) $= TeO_2\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.
4. Na_2TeO_3 (разб., хол.) + $2CO_2 + 2H_2O = H_2TeO_3\downarrow + 2NaHCO_3$.
5. $2Na_2TeO_3 + O_2 = 2Na_2TeO_4$ (450° С).
6. $2Na_2TeO_3 + 4Na_2O_2 = 2Na_6TeO_6 + O_2$ (700° С),
   $Na_2TeO_3 + 3H_2O$ (гор.) + $Na_2O_2 = Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2NaOH$ (в конц. NaOH).
7. $Na_2TeO_3 + 2Na[Sn(OH)_3] + 3H_2O = Te\downarrow + 2Na_2[Sn(OH)_6]$ (в конц. NaOH).
8. $Na_2TeO_3 + Cl_2 + 2NaOH + H_2O = Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2NaCl$.
9. $3Na_2TeO_3 + 7H_2O + 2KMnO_4 = 2MnO_2\downarrow + 3Na_2H_4TeO_6\downarrow + 2KOH$,
   $3Na_2TeO_3 + 7H_2O + K_2Cr_2O_7 = 3Na_2H_4TeO_6\downarrow + Cr(OH)_3\downarrow + 2KOH$.
10. $Na_2TeO_3 + KNO_3 = Na_2TeO_4 + KNO_2$ (350—400° С).
11. $Na_2TeO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} Te\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2NaOH$.

474. H_6TeO_6 — ОРТОТЕЛЛУРОВАЯ КИСЛОТА

Белая, плавится под избыточным давлением, выше температуры плавления разлагается (образуется полимерная аллотеллуровая кислота с условной формулой H_2TeO_4). Хорошо растворяется в воде (слабая кислота); не растворяется в концентрированной азотной кислоте. Лишь частично нейтрализуется щелочами. Образует гетерополикислоты. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 467[14, 15], 470[7], 471[2], 476[3, 4].

$$M_r = 229{,}64;\quad d = 3{,}07;\quad t_{пл} = 136°\ C\ (p);\quad k_s = 50{,}05^{(30)},\ 106{,}4^{(80)}.$$

1. $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ (140° С, p),
   $H_6TeO_6 = TeO_3 + 3H_2O$ (220—320° С),
   $2H_6TeO_6 = 2TeO_2 + O_2 + 3H_2O$ (400—600° С).
2. $H_6TeO_6 \cdot 4H_2O_{(т)} = H_6TeO_6 + 4H_2O$ (выше 10° С).
3. H_6TeO_6 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_5TeO_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}72$,
   $H_5TeO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_4TeO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}96$,
   $H_4TeO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_3TeO_6^{3-} + H_3O^+$; $pK_к = 15{,}00$.

4. H_6TeO_6 + 2HCl (конц.) = $H_2TeO_3\downarrow$ + $Cl_2\uparrow$ + $3H_2O$.

5. H_6TeO_6 (конц.) + 2NaOH (конц.) = $Na_2H_4TeO_6\downarrow$ + $2H_2O$ (кип.).
$H_6TeO_{6(т)}$ + $6NaOH_{(т)}$ = Na_6TeO_6 + $6H_2O$ (290—300° C).

6. H_6TeO_6 (конц.) + 2KOH (конц.) = $K_2H_4TeO_6$ + $2H_2O$ (кип.)

7. $2H_6TeO_6$ (разб.) + $3(N_2H_4 \cdot H_2O)$ = 2Te (коллоид) + $3N_2\uparrow$ + $15H_2O$ (40—50° C),
H_6TeO_6 (разб.) + 3H[$SnCl_3$] + 9HCl (конц.) = $Te\downarrow$ + $3H_2[SnCl_6]$ + $6H_2O$.

8. H_6TeO_6 (конц.) + $6MO_3$ = $H_6[TeM_6O_{24}]$ (кип.; M = Mo, W).

475. Na_6TeO_6 — ОРТОТЕЛЛУРАТ НАТРИЯ

Белый, термически устойчивый. Разлагается во влажной атмосфере. Хорошо растворяется в воде (с изменением состава аниона), гидролизуется по аниону. Не образуется при нейтрализации кислоты H_6TeO_6 гидроксидом натрия в растворе. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 473^6, 474^5.

M_r = 361,53.

1. $Na_6TeO_6 \cdot 2H_2O$ = Na_6TeO_6 + $2H_2O$ (комн., вак., над P_4O_{10}).

2. Na_6TeO_6 + $4H_2O$ (влага) $\xrightarrow{\tau}$ $Na_2H_4TeO_6$ + 4NaOH.

3. Na_6TeO_6 (разб.) + $27H_2O$ = $6[Na(H_2O)_4]^+$ + $H_3TeO_6^{3-}$ + $3OH^-$,
$H_3TeO_6^{3-}$ + H_2O $\rightleftarrows$ $H_4TeO_6^{2-}$ + OH^-; pK_o = –1,00 (см. 476^3).

4. Na_6TeO_6 + 8HCl (конц.) = $H_2TeO_3\downarrow$ + $Cl_2\uparrow$ + 6NaCl + $3H_2O$.

5. Na_6TeO_6 + $4H_2O$ = $Na_2H_4TeO_6\downarrow$ + 4NaOH (в конц. NaOH).

6. Na_6TeO_6 + $3Na[Sn(OH)_3]$ + $6H_2O$ = $Te\downarrow$ + $3Na_2[Sn(OH)_6]$ + 3NaOH (комн.).

476. $K_2H_4TeO_6$ — ТЕТРАГИДРООРТОТЕЛЛУРАТ КАЛИЯ

Белый, устойчив на воздухе. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается кислотами. В растворах щелочей не нейтрализуется. Проявляет окислительные свойства, но реагирует медленно. Получение см. 470^8, 474^6.

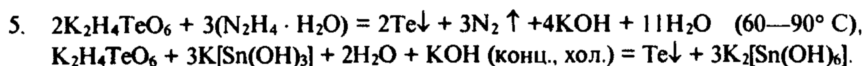
M_r = 305,82.

1. $K_2H_4TeO_6$ = K_2TeO_4 + $2H_2O$ (275—330° C),
$2K_2H_4TeO_6$ = $2K_2TeO_3$ + O_2 + $4H_2O$ (500—600° C).

2. $K_2H_4TeO_6 \cdot 3H_2O$ $\xrightarrow{\tau}$ $K_2H_4TeO_6$ + $3H_2O$ (комн., вак.).

3. $K_2H_4TeO_6$ (разб.) + $12H_2O$ = $2[K(H_2O)_6]^+$ + $H_4TeO_6^{2-}$,
$H_4TeO_6^{2-}$ + H_2O $\rightleftarrows$ $H_5TeO_6^-$ + OH^-; pK_o = 3,04,
$H_5TeO_6^-$ + H_2O $\rightleftarrows$ H_6TeO_6 + OH^-; pK_o = 6,28.

4. $K_2H_4TeO_6$ + $2HNO_3$ (разб., гор.) = H_6TeO_6 + $2KNO_3$.


5. $2K_2H_4TeO_6 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) = 2Te\downarrow + 3N_2\uparrow + 4KOH + 11H_2O$ (60—90° C),
$K_2H_4TeO_6 + 3K[Sn(OH)_3] + 2H_2O + KOH$ (конц., хол.) $= Te\downarrow + 3K_2[Sn(OH)_6]$.

477. $TeCl_4$ — ТЕТРАХЛОРИД ТЕЛЛУРА

Белый, в расплаве — желтый, в газообразном состоянии — оранжево-красный. Термически устойчивый. Реагирует с водой, щелочами, хлоридами металлов. Получение см. $467^{8,13}$.

$M_r = 269{,}41$; $d = 3{,}26$; $t_{пл} = 224°$ C; $t_{кип} = 380°$ C.

1. $TeCl_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= TeCl_2O + 2HCl$.
2. $TeCl_4 + 2H_2O = TeO_2\downarrow + 4HCl$.
3. $TeCl_4 + 6NaOH$ (разб.) $= Na_2TeO_3 + 4NaCl + 3H_2O$.
4. $TeCl_{4(ж)} + AlCl_3 = (TeCl_3^+)[AlCl_4^-]$.
5. $TeCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[TeCl_6]\downarrow$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$).
6. $TeCl_4 + H_2S_{(ж)} = TeCl_2 + 2HCl + S$ (–77° C).

478. Po — ПОЛОНИЙ

Халькоген. Серебристо-белый мягкий металл. Радиоактивен; наиболее долгоживущий изотоп ^{209}Po (период полураспада 102 года), в радиоактивном ряду урана возникает изотоп ^{210}Po (период полураспада 138, 38 дня). Не реагирует с водой, гидратом аммиака, азотом. Не образует катионов в растворе. Проявляет окислительно-восстановительные свойства; реагирует с кислотами, щелочами при спекании, кислородом, атомным водородом, галогенами, металлами. Содержится в урановых рудах. Получение — бомбардировка висмута нейтронами на циклотроне.

$M_r = 208{,}982$; $d = 9{,}32$; $t_{пл} = 254°$ C; $t_{кип} = 962°$ C.

1. $Po + 6HCl$ (конц.) $= H_2[PoCl_6] + 2H_2\uparrow$.
2. $Po + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Po(SO_4)_2 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$,
$Po + 8HNO_3$ (конц.) $= Po(NO_3)_4 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $Po + 2(NaOH \cdot H_2O) = Na_2PoO_3 + 2H_2 + H_2O$ (450° C).
4. $Po + 2H^0$ (Mg, разб. HCl) $= H_2Po\uparrow$ (0° C).
5. $Po \xrightarrow{O_2,\ 250°\ C} PoO_{2\pm x}$.
6. $Po + E_2 = PoE_2$ (150—200° C; E = Cl, Br),
$Po + 2E_2 = PoE_4$ (300—350° C).
7. $Po + 2H_2SO_4$ (конц.) $+ 4HI = PoI_4\downarrow + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.
8. $Po + M = MPo$ (325—350° C; M = Pb, Hg).
9. $Po + H_2SO_4$ (конц.) $+ H_2S = PoS\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
10. $3Po + 8NaOH$ (конц.) $+ 2Al = 3Na_2Po + 2Na[Al(OH)_4]$.
11. $Po + 4NaOH$ (конц.) $+ 2Cl_2 = PoO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$.
12. $Po + 5HCl$ (разб.) $+ N_2H_5Cl = H_2[PoCl_4] + 2NH_4Cl$,
$Po + 5HCl$ (разб.) $+ 2H_2O_2 = H[Po(H_2O)Cl_5] + 3H_2O$.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIA-ГРУППЫ

ФТОР

479. F_2 — ДИФТОР

Галоген. Светло-зеленый газ, в жидком состоянии — светло-желтый. Растворяется в жидком HF. Сильнейший окислитель; при обычных условиях энергично реагирует с металлами, неметаллами (кроме He, Ne, Ar), водой, кислотами, щелочами, аммиаком. Образует многочисленные соединения с другими галогенами. Получение см. 34^7, 55^8, 56^7.

$$M_r = 37{,}996; \quad d_{(ж)} = 1{,}108^{(-189)}; \quad \rho = 1{,}696 \text{ г/л (н. у.)};$$
$$t_{пл} = -219{,}699° \text{ C}; \quad t_{кип} = -188{,}2° \text{ C}.$$

1. $F_2 \rightleftarrows 2F^0$ (выше 800° C или электрич. разряд).
2. $F_2 + H_2O$ (лед) $= HOF + HF$ (до 0° C).
3. $F_2 + H_2O = 2HF + O^0$ (комн., примесь O_3),
   $F_2 + nO^0 = O_nF_2$ ($n = 1 \div 8$).
4. $4F_2 + 6NaOH$ (разб.) $= OF_2\uparrow + 6NaF + 3H_2O + O_2\uparrow$.
5. $2F_2 + 4HClO_4 = 4ClO_3F + O_2\uparrow + 2H_2O$ [примесь $ClO_3(OF)$],
   $F_2 + HNO_3$ (безводн.) $=(NO_2^+)OF + HF$ (комн.).
6. $F_2 + H_2 = 2HF$ (от –250° C до комн., в темноте).
7. $F_2 + O_2 = O_2F_2$ (–183° C, электрич. разряд).
8. $5F_2 + E_2 = 2EF_5$ (E = Cl и Br, 200° C; E = I, комн.)
9. $3F_2 + S = SF_6$ (комн.).
10. $3F_2 + N_2 = 2NF_3$ (электрич. разряд),
    $5F_2 + 2P$ (красн.) $= 2PF_5$ (комн.).
11. $F_2 + Xe = XeF_2$ (400° C, p).
12. $F_2 + 2Na = 2NaF$, $3F_2 + 2Sb = 2SbF_3$ (комн.).
13. $F_2 + 2NaCl = 2NaF + Cl_2$.
14. $F_2 + 8NH_{3(г)} = N_2 + 6NH_4F$ (сгорание NH_3 в F_2, 130—140° C).
15. $2F_2 + SiO_2 = SiF_4 + O_2$ (комн.).
16. $2F_2 + 2Na_2CO_3 = 4NaF + 2CO_2 + O_2$ (комн.).
17. $F_2 + 2KHSO_4 = K_2S_2O_6(O_2) + 2HF$ (комн.; примеси KSO_3F, $KHSO_3(O_2)$].

480. HF — ФТОРОВОДОРОД

Бесцветные жидкость и газ. Термически устойчивый, частично разлагается только при очень высоких температурах. Неограниченно растворяется в воде, слабая кислота; 40%-й раствор называют плавиковой кислотой, разбавленные растворы — фтороводородной кислотой. Гидраты $HF \cdot H_2O$ и $2HF \cdot H_2O$ имеют ионное строение $H_3O^+F^-$ и $H_3O^+\,HF_2^-$. Нейтрализуется щелочами. Жидкий фтороводород — типичный неводный протонный растворитель. Получение см. 35^1, 56^1, 116^2, 174^2, 479^6.

$M_r = 20{,}01$; $d_{(ж)} = 0{,}99^{(13)}$; $\rho = 1{,}693$ г/л (н. у.);
$t_{пл} = -83{,}36°$ С; $t_{кип} = +19{,}52°$ С.

1. $HF \rightleftarrows H^0 + F^0$ (выше 3500° С).
2. $HF \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows HF_{(ж)} + H_2O$ (до –34,5° С),
   $2HF \cdot H_2O\downarrow \rightleftarrows 2HF_{(ж)} + H_2O$ (до –78° С).
3. HF (разб.) $+ H_2O \rightleftarrows F^- + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}18$,
   $2HF + H_2O \rightleftarrows HF_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}58$,
   $F^- + HF$ (конц.) $\rightleftarrows HF_2^-$; $\lg K_c = 0{,}6$.
4. HF (разб.) + $NaOH$ (разб.) = $NaF + H_2O$,
   HF (конц.) + $NaOH$ (хол.) = $Na(HF_2) + H_2O$.
5. $4HF$ (разб.) $+ SiO_2 = SiF_4 + 2H_2O$,
   $6HF$ (конц.) $+ SiO_2 = H_2[SiF_6] + 2H_2O$.
6. HF (разб.) $+ Na_2O_2 = 2NaF + H_2O_2$.
7. $HF_{(ж)} + 2ClO_3 = ClO_2F + HClO_4$.
8. $2HF_{(ж)} + EF_5 = (H_2F^+)[EF_6]$ (E = As, Sb),
   $HF_{(ж)} + EF_5 + C_6H_5F \rightleftarrows C_6H_6F^+ + [EF_6]^-$.
9. $HF_{(ж)} + HClO_4$ (безводн.) $= ClO_3F\uparrow + H_2O$,
   $HF_{(ж)} + H_2SO_4$ (безводн.) $\rightleftarrows HSO_3F + H_2O$.
10. $2HF_{(ж)} + HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_2NO_3^+ + HF_2^-$,
    $4HF_{(ж)} + HNO_3$ (безводн.) $\rightleftarrows H_3O^+ + NO_2^+ + 2HF_2^-$.
11. $3HF_{(ж)} \rightleftarrows H_2F^+ + HF_2^-$; $pK_s^{25} = 11{,}70$.
12. $HF_{n(ж)} \rightleftarrows (HF)_{m(г)}$ ($n = 1 \div 4$, $m = 2{,}6 \div 8$),
    $(HF)_{m(г)} = mHF_{(г)}$ (выше 90° С).
13. $HF_{(г)} + SO_3 = HSO_3F$ (35—45° С).

481. DF — ФТОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветные жидкость и газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химическим свойствам аналогичен HF. Получение см. $6^{5,6}$, 425^5.

$M_r = 21{,}01$; $t_{пл} = -83{,}6°$ С; $t_{кип} = +18{,}36°$ С.

482. HOF — ФТОРООКСИГЕНАТ(0) ВОДОРОДА

Бесцветные жидкость и газ (выше 0° С). Весьма летучий, термически неустойчивый. Кислотных свойств не проявляет. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 479^2.

$M_r = 36{,}01$; $t_{пл} = -117°$ С.

1. $2HOF = 2HF + O_2$ (выше 20° С).
2. $HOF + H_2O = HF + H_2O_2$.
3. $HOF + 2NaOH$ (разб.) $= NaF + NaHO_2 + H_2O$.
4. $HOF + 3KI$ (конц.) $= K[I(I)_2] + KOH + KF$.

ХЛОР

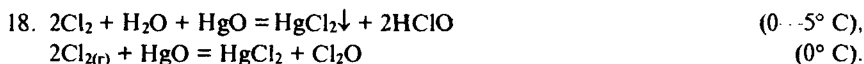
483. Cl_2 — ДИХЛОР

Галоген. Желто-зеленый газ, термически устойчивый. При насыщении хлором охлажденной воды образуется твердый клатрат. Хорошо растворяется в воде, в большой степени подвергается дисмутации («хлорная вода»). Растворяется в тетрахлориде углерода, жидких $SiCl_4$ и $TiCl_4$. Плохо растворяется в насыщенном растворе NaCl. Не реагирует с кислородом. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель; энергично реагирует с металлами и неметаллами. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 36[5, 10, 11], 57[4], 484[11—13].

$M_r = 70{,}906$; $d_{(т)} = 1{,}9^{(-102)}$; $d_{(ж)} = 1{,}557^{(-35)}$; $\rho = 3{,}214$ г/л (н. у.);

$t_{пл} = -101{,}03$° С; $t_{кип} = -34{,}1$° С; $v_s = 229{,}9^{(20)}, 68{,}3^{(80)}$.

1. $Cl_2 \rightleftarrows 2Cl$ (выше 1500° С).
2. $8Cl_2 \cdot 46H_2O\downarrow \rightleftarrows 8Cl_2$ (насыщ.) $+ 46H_2O$ (0—9,6° С).
3. $Cl_{2(г)} + nH_2O \rightleftarrows Cl_2 \cdot nH_2O$; $K_c = 0{,}062$ (комн.),
   $Cl_2 \cdot nH_2O_{(р)} \rightleftarrows HCl + HClO + (n—1)H_2O$; $pK_c = 3{,}38$.
4. $2Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4HCl + O_2$ (на свету или кип.).
5. $Cl_2 + 2NaOH$ (хол.) $= NaCl + NaClO + H_2O$.
6. $3Cl_2 + 6NaOH = 5NaCl + NaClO_3 + 3H_2O$ (кип.).
7. $Cl_2 + H_2 = 2HCl$ (сжигание H_2 в Cl_2 или комн., на свету).
   Элементарные акты: $Cl_2 = 2Cl^0$, $Cl^0 + H_2 = HCl + H^0$, $H^0 + Cl_2 = HCl + Cl^0$.
8. $Cl_2 \xrightarrow{F_2} ClF, ClF_3, ClF_5$ (200—400° С).
9. $Cl_2 + E_2 = 2ECl$ (0° С, E = Br; комн., E = I).
10. Cl_2 (влажн.) $+ 2Na = 2NaCl$ (коми.),
    $3Cl_2 + 2M = 2MCl_3$ (комн., M = Sb; выше 250° С, M = Fe)
11. $3Cl_2 + 2P$ (красн.) $= 2PCl_3$ (сжигание P в Cl_2).
12. Cl_2 (разб.) $+ 2NaI$ (хол.) $= 2NaCl + I_2\downarrow$,
    $3Cl_2$ (конц.) $+ NaI$ (гор.) $+ 3H_2O = 6HCl + NaIO_3$.
13. $Cl_2 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2HCl + 2H_2O + O_2\uparrow$.
14. $2Cl_2 + 2H_2O$ (пар) $+ C$ (кокс) $= CO_2 + 4HCl$ (500—600° С),
    $2Cl_2 + 2C$ (кокс) $+ TiO_2 = TiCl_4 + 2CO$ (900° С).
15. $Cl_2 + 2AgClO_3$ (насыщ.). $= 2AgCl\downarrow + O_2\uparrow + 2ClO_2\uparrow$,
    $Cl_2 + 2(NaClO_2 \cdot 3H_2O) = 2NaCl + 2ClO_2\uparrow + 6H_2O$ (коми.).
16. $3Cl_2 + NH_4Cl$ (насыщ.) $= Cl_3N\uparrow + 4HCl$ (60—70° С).
17. $Cl_2 + KCl$ (конц.) $\rightleftarrows K[Cl(Cl)_2]$.



18. $2Cl_2 + H_2O + HgO = HgCl_2\downarrow + 2HClO$ (0—5° C),
$2Cl_{2(г)} + HgO = HgCl_2 + Cl_2O$ (0° C).

484. HCl — ХЛОРОВОДОРОД

Бесцветный газ, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота; 35—36%-й раствор называют соляной кислотой, 20—24%-й и 7—10%-й растворы — концентрированной и разбавленной хлороводородной кислотой. Реагирует с концентрированной азотной кислотой («царская водка»); нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель (за счет Cl^{-I}) и окислитель (за счет H^{I}). Получение см. 36[3, 4], 483[4, 7, 18, 19], 495[7].

$M_r = 36,46$; $d_{(ж)} = 1,187^{(-86)}$; $\rho = 1,6391$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -114,0°$ C;
$t_{кип} = -85,08°$ C; $k_s = 72,0^{(20)}, 56,1^{(60)}$.

1. $2HCl = 2H^0 + 2Cl^0$ (выше 1500° C).
2. $HCl \cdot H_2O_{(т)} = HCl_{(г)} + H_2O$ (−15° C).
3. HCl (разб.) $+ H_2O = Cl^- + H_3O^+$.
4. $3HCl$ (конц.) $+ HNO_3$ (конц.) $\rightleftarrows$ $(NO)Cl + 2Cl^0 + 2H_2O$ (комн.),
$6HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $\doteq 2NO\uparrow + 3Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (100—150° C).
5. HCl (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaCl + H_2O$.
6. HCl (разб.) $+ NH_3 \cdot H_2O = NH_4Cl + H_2O$,
$HCl_{(г)} + NH_{3(г)} = NH_4Cl_{(т)}$ (комн.).
7. $4HCl + O_2 = 2H_2O + Cl_2$ (до 600° C, кат. $CuCl_2$),
$2HCl + F_2 = 2HF + Cl_2$ (комн.).
8. $2HCl$ (разб.) $+ M = MCl_2 + H_2\uparrow$ (M = Fe, Zn).
9. $2HCl_{(г)} + Cu = CuCl_2 + H_2$ (600—700° C),
$4HCl$ (конц.) $+ 2Cu + O_2 = 2CuCl_2 + 2H_2O$.
10. $2HCl$ (разб.) $+ CaCO_3 = CaCl_2 + CO_2\uparrow + H_2O$.
11. $4HCl$ (конц.) $+ MnO_2 = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow$,
$4HCl$ (конц.) $+ PbO_2 = PbCl_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
12. $16HCl$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O + 2KCl$,
$14HCl$ (конц.) $+ K_2Cr_2O_7 = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 7H_2O + 2KCl$ (60—80° C).
13. $4HCl$ (конц.) $+ Ca(ClO)_2 = 2Cl_2\uparrow + CaCl_2 + 2H_2O$,
$6HCl$ (конц.) $+ KClO_3 = 3Cl_2\uparrow + KCl + 3H_2O$.
14. $2HCl_{(ж)} + 2ClO_2F = 2HF + 2ClO_2 + Cl_2$ (−110° C),
$2(HCl \cdot H_2O)_{(т)} + 2ClOF_{3(ж)} = 6HF + 2ClO_2 + Cl_2$ (−40° C).
15. $2HCl_{(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ Cl_2H$ (анод).

485. DCl — ХЛОРИД ДЕЙТЕРИЯ

Бесцветный газ. Хорошо растворяется в обычной и тяжелой воде. По химнческим свойствам аналогичен HCl. Получение см. 6[5, 7, 8], 425[4].

$M_r = 37,47$; $t_{пл} = -114,7°$ C; $t_{кип} = -84,75°$ C; k_s(в D_2O) $= 59^{(20)}$

486. Cl_2O — ОКСИД ДИХЛОРА

Темно-желтый газ, красно-бурая жидкость. Термически неустойчив, разлагается на свету. Растворяется в тетрахлориде углерода. Проявляет кислотные свойства; медленно реагирует с водой, быстро — со щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 483[18].

$M_r = 86{,}91$; $\rho = 3{,}89$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -116°$ C;

$t_{кип} = +2{,}2°$ C; $v_s = 99^{(18)}$.

1. $4Cl_2O = 3Cl_2 + 2ClO_2$ (выше 20° C или на свету).
2. $Cl_2O \cdot H_2O = Cl_2O_{(ж)} + H_2O$ (выше -36° C).
3. $Cl_2O + H_2O \xrightarrow{\tau} 2HClO$ (комн.).
4. $Cl_2O + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO + H_2O$.
5. $3Cl_2O + 3H_2O + 6AgNO_3 = 4AgCl\downarrow + 2AgClO_3 + 6HNO_3$.

487. ClO_2 — ДИОКСИД ХЛОРА

Красно-коричневая жидкость, желто-зеленый газ. Термически очень неустойчив. Хорошо растворяется в холодной воде, медленно реагирует (на свету). Растворяется в тетрахлориде углерода, безводных серной и уксусной кислотах. Разлагается в горячей воде, концентрированной хлороводородной кислоте, щелочах. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 483[15], 497[7].

$M_r = 67{,}45$; $\rho = 3{,}214$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -59{,}5°$ C;

$t_{кип} = +11{,}0°$ C; $k_s = 6{,}03^{(4)}$.

1. $6ClO_2 = 4ClO_3 + Cl_2$ (на свету),
   $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ (40—70° C).
2. $ClO_2 \cdot 6H_2O_{(т)} = ClO_2 + 6H_2O$ (выше 0° C).
3. $2ClO_2 + H_2O$ (хол.) $= HClO_2 + HClO_3$ (на свету),
   $6ClO_2 + 3H_2O$ (гор.) $= HCl + 5HClO_3$.
4. $2ClO_2 + 8HCl$ (конц.) $= 5Cl_2 + 4H_2O$.
5. $ClO_2 + 2NaOH$ (хол.) $= NaClO_2 + NaClO_3 + H_2O$,
   $8ClO_2 + 8NaOH$ (гор.) $= 3NaCl + 5NaClO_4 + 4H_2O$.
6. $2ClO_2 + Na_2CO_3 = NaClO_2 + NaClO_3 + CO_2\uparrow$.
7. $2ClO_2 + 10HI$ (конц.) $= 2HCl + 5I_2\downarrow + 4H_2O$.
8. $2ClO_2 + H_2O_2 = 2HClO_2 + O_2\uparrow$(0 °C), $2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$,
   $2ClO_2 + H_2O_2 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO_2 + O_2\uparrow + 2H_2O$.
9. $2ClO_2 + F_2 = 2ClO_2F$ (50° C),
   $ClO_2 + O_3 = ClO_3 + O_2$ (10° C).
10. $4ClO_2 + C$ (графит) $+ 4NaOH + Ca(OH)_2 = 4NaClO_2 + CaCO_3\downarrow + 3H_2O$.
11. $2ClO_2 + 5H_2SO_4$ (разб.) $+ 10FeSO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2HCl + 4H_2O$.

488. ClO_3 — ТРИОКСИД ХЛОРА

Темно-красная жидкость; тяжелая, летучая, маслообразная. Смешивается с тетрахлоридом углерода. Разлагается водой, реагирует со щелочами, жидким HF. Получение см. 487[9].

$$M_r = 166{,}90; \qquad d = 2{,}02^{(4)}; \qquad t_{пл} = 3{,}5°\ C.$$

1. $4ClO_3 \xrightarrow{\tau} 2ClO_2 + Cl_2 + 4O_2$ (комн.).
2. $2ClO_3 + H_2O = HClO_3 + HClO_4$.
3. $2ClO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= NaClO_3 + NaClO_4 + H_2O$.
4. $2ClO_3 + HF_{(ж)} = ClO_2F + HClO_4$.
5. $2ClO_{3(т)} = (ClO_2^+)\,ClO_{4(т)}^-$,

   $2ClO_{3(ж)} \rightleftarrows Cl_2O_{6(ж)} \rightleftarrows ClO_2^+ + ClO_4^-$.

489. Cl_2O_7 — ГЕПТАОКСИД ДИХЛОРА

Бесцветная тяжелая маслянистая летучая жидкость. Наиболее устойчивый из оксидов хлора. Неограниченно смешивается с тетрахлоридом углерода. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (медленно), щелочами (быстро). Окислитель. Получение см. 499[9].

$$M_r = 182{,}90; \qquad d = 1{,}86^{(0)}; \qquad t_{пл} = -90°\ C; \qquad t_{кип} = +83°\ C.$$

1. $2Cl_2O_7 = 2Cl_2 + 7O_2$ (120° C).
2. $Cl_2O_7 + H_2O \xrightarrow{\tau} 2HClO_4$.
3. $Cl_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaClO_4 + H_2O$.
4. $5Cl_2O_{7(ж)} + 7I_2 = 7I_2O_5 + 5Cl_2$.

490. HClO — ХЛОРНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в растворе, максимальная массовая доля 20—25% (зеленовато-желтый раствор), слабая кислота. Перегоняется в вакууме, разлагается на свету. Экстрагируется из воды в эфир. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 483[3, 18], 486[3], 506[2].

$$M_r = 52{,}46.$$

1. $HClO \rightleftarrows HCl + O^0$ (на свету или выше 30° C),

   $2HClO \rightleftarrows H_2O + 2Cl^0 + O^0$ (на свету),

   $HClO + 2O^0 \rightleftarrows HClO_3$ (на свету),

   $3HClO = HClO_3 + 2HCl$ (60— 80° C).
2. $HClO$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows ClO^- + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}55$,

   $2HClO$ (насыщ.) $\rightleftarrows Cl_2O_{(р)} + H_2O$ (комн., в темноте).

3. $HClO + HCl$ (конц.) = $Cl_2\uparrow + H_2O$.
4. $HClO + NaOH$ (разб.) = $NaClO + H_2O$,
   $HClO + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) = $NH_4ClO + H_2O$.
5. $HClO + 2HI = HCl + I_2\downarrow + H_2O$.
6. $HClO + H_2O_2 = H_2O + O_2\uparrow + HCl$.
7. $4HClO + MnS = MnSO_4 + 4HCl$.

491. NaClO — ГИПОХЛОРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). В горячем растворе разлагается. Очень сильный окислитель. Получение см. 28^{10}, 486^4, 492^7.

$$M_r = 74{,}44;\quad d = 1{,}097;\quad t_{пл} = 24{,}5^\circ\ C\ (кр);\quad k_s = 53{,}4^{(20)},\ 129{,}9^{(50)}.$$

1. $3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$ (30— 50° С),
   $2NaClO = 2NaCl + O_2$ (выше 70° С).
2. $NaClO \cdot 5H_2O = NaClO + 5H_2O$ (комн., вак., над конц. H_2SO_4).
3. $NaClO$ (разб.) + $4H_2O$ (хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + ClO^-$,
   $ClO^- + H_2O \rightleftarrows HClO + OH^-$; $pK_o = 6{,}45$.
4. $3NaClO$ (разб., гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $NaClO_3 + 2NaCl$,
   $2NaClO$ (конц.) = $2NaCl + O_2\uparrow$ (кип.).
5. $NaClO + 2HCl$ (конц.) = $Cl_2\uparrow + NaCl + H_2O$.
6. $5NaClO + 2NaOH + I_2 = 5NaCl + 2NaIO_3 + H_2O$.

492. Ca(ClO)₂ — ГИПОХЛОРИТ КАЛЬЦИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Из щелочных растворов кристаллизуется $xCa(ClO)_2 \times$ $\times\ yCa(OH)_2 \cdot zH_2O$ (белильная, или хлорная, известь). Реакционноактивный; полностью разлагается в горячей воде, кислотах. Сильный окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. $112^{10,\,11}$.

$$M_r = 142{,}98;\qquad d = 2{,}35;\qquad k_s = 27{,}9^0,\ 33{,}3^{(25)}.$$

1. $Ca(ClO)_2 = CaCl_2 + O_2$ (180° С).
2. $Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O = Ca(ClO)_2 + 3H_2O$ (до 50° С),
   $2\{Ca(ClO)_2 \cdot 3H_2O\} = 2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 + O_2 + 4H_2O$ (85—90° С).
3. $Ca(ClO)_2$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[Ca(H_2O)_6]^{2+} + 2ClO^-$ (pH > 7, см. 491^3).
4. $3Ca(ClO)_2$ (конц., гор.) = $2CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$.
5. $Ca(ClO)_{2(т)} + 4HCl$ (конц.) = $CaCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2H_2O$.
6. $Ca(ClO)_2 + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $CaSO_4\downarrow + 2HCl\uparrow + O_2\uparrow$.
7. $Ca(ClO)_2 + CO_2 + H_2O = CaCO_3\downarrow + 2HClO$ (комн.),
   $Ca(ClO)_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaClO$.

493. $HClO_2$ — ХЛОРИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе (бесцветен). Очень неустойчива. Нейтрализуется щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 487^8, 504^2.

$$M_r = 68{,}46.$$

1. $4HClO_2 \xrightarrow{\tau} HCl + HClO_3 + 2ClO_2 + H_2O$ (комн., на свету).
2. $5HClO_2 = 4ClO_2 + HCl + 2H_2O$ (40° C).
3. $HClO_2$ (разб.) + $H_2O \rightleftarrows ClO_2^- + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}97$.
4. $HClO_2 + 3HCl$ (конц.) = $2Cl_2\uparrow + 2H_2O$,
   $HClO_2 + 4HI$ (конц.) = $HCl + 2I_2\downarrow + 2H_2O$.
5. $HClO_2 + NaOH$ (разб., хол.) = $NaClO_2 + H_2O$.
6. $HClO_2 + HClO = HCl + HClO_3$.
7. $5HClO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5HClO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

494. $NaClO_2$ — ХЛОРИТ НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Растворяется в холодной воде, очень мало гидролизуется по аниону. Реагирует с горячей водой, сильными кислотами. Слабый восстановитель, сильный окислитель в кислотной среде. Получение см. $487^{5,\,6,\,8,\,10}$, 493^5.

$$M_r = 90{,}44; \qquad k_s = 64^{(17)},\ 122^{(60)}.$$

1. $3NaClO_2 = 2NaClO_3 + NaCl$ (180—200° C).
2. $NaClO_2 \cdot 3H_2O = NaClO_2 + 3H_2O$ (37,4° C).
3. $NaClO_2$ (разб.) + $4H_2O$ (хол.) = $[Na(H_2O)_4]^+ + ClO_2^-$,
   $ClO_2^- + H_2O \rightleftarrows HClO_2 + OH^-$; $pK_o = 12{,}03$.
4. $NaClO_2$ (конц.) = $NaCl + O_2$ (кип.).
5. $NaClO_2 + 4HCl$ (конц.) = $2Cl_2\uparrow + NaCl + 2H_2O$.
6. $4NaClO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) = $2Na_2SO_4 + HCl + HClO_3 + 2ClO_2\uparrow + H_2O$.
7. $2NaClO_2 + Cl_2 = 2ClO_2 + 2NaCl$ (100—120° C).
8. $NaClO_2 + S = NaCl + SO_2$ (200—250° C).
9. $5NaClO_2 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5NaClO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O$.

495. $HClO_3$ — ХЛОРНОВАТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная массовая доля 40%, сильная кислота. При слабом нагревании разлагается. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 487^3, 498^4, 505^2.

$$M_r = 84{,}46; \quad d = 1{,}11 \text{ (20\%-й раствор); } 1{,}28 \text{ (40\%-й раствор).}$$

1. $6HClO_3$ (конц.) = $4ClO_2 + Cl_2O_7 + 3H_2O$ (40—60° C),
   $3HClO_3$ (конц.) = $HClO_4 + Cl_2\uparrow + 2O_2\uparrow + H_2O$ (кип.).

2. $HClO_3$ (разб.) + $H_2O = ClO_3^- + H_3O^+$.
3. $HClO_3$ (конц.) + 5HCl (конц.) = $3Cl_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
4. $HClO_3$ (разб.) + 6HI (разб.) = $HCl + 3I_2\downarrow + 3H_2O$,
$6HClO_3$ (конц.) + 5HI (конц.) = $3Cl_2\uparrow + 5HIO_3 + 3H_2O$.
5. $HClO_3$ + NaOH (разб.) = $NaClO_3 + H_2O$,
$HClO_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $NH_4ClO_3 + H_2O$.
6. $HClO_3$ (конц.) + $HClO_2 = 2ClO_2 + H_2O$.
7. $HClO_3 + 6H^0$ (Al) = $HCl + 3H_2O$.
8. $2HClO_3$ (конц.) + $I_2 = Cl_2\uparrow + 2HIO_3$.
9. $HClO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = HCl + 3H_2SO_4$,
$HClO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $6FeSO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + HCl + 3H_2O$.
10. $2HClO_3$ (конц.) + 3C (графит) = $2HCl + 3CO_2\uparrow$.

496. $LiClO_3$ — ХЛОРАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложеиия. Обладает наибольшей растворимостью из всех неорганнческих солей. В растворе гидролизу не подвергается. Сильный окислитель при спекании. Разлагается в концентрированных кислотах. Получение см. 12^9.

$M_r = 90{,}39$; $d = 1{,}12$; $t_{пл} = 129°$ C; $k_s = 313{,}5^{(18)}$.

1. $4LiClO_3 = 3LiClO_4 + LiCl$ (270° C),
$2LiClO_3 = 2LiCl + 3O_2$ (400° C или 250° C, кат. MnO_2).
2. $LiClO_3 \cdot 0{,}5H_2O = LiClO_3 + 0{,}5H_2O$ (90° C).
3. $LiClO_3$(разб.) + $4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + ClO_3^-$ (pH 7).
4. $LiClO_{3(т)}$ + 6HCl (конц.) = $LiCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $3LiClO_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) = $3LiHSO_4 + 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O$.
6. $LiClO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $LiClO_4$ (анод).

497. $KClO_3$ — ХЛОРАТ КАЛИЯ

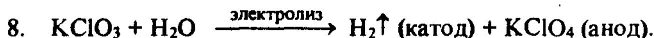
Бертолетова соль. Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 49^8, 57^8, 498^5.

$M_r = 122{,}55$; $d = 2{,}32$; $t_{пл} = 357°$ C; $k_s = 7{,}3^{(20)}$, $37{,}6^{(80)}$.

1. $4KClO_3 = 3KClO_4 + KCl$ (400° C),
$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2$ (150— 300° C, кат. MnO_2).
2. $KClO_3$ (разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + ClO_3^-$ (pH 7).
3. $KClO_{3(т)}$ + 6HCl (конц.) = $KCl + 3Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $3KClO_{3(т)} + 2H_2SO_4$ (конц.) = $2KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow + KClO_4 + H_2O$.
5. $2KClO_3 + E_2 = 2KEO_3 + Cl_2\uparrow$ (E = Br, I; в гор. разб. HNO_3).
6. $2KClO_3 + 3S = 2KCl + 3SO_2$ (выше 130° C),


$10KClO_3 + 12P$ (красн.) $= 10KCl + 3P_4O_{10}$ (выше 250° C).


7. $2KClO_3$ (насыщ.) $+ H_2SO_4$ (конц.) $+ SO_2 = 2KHSO_4 + 2ClO_2\uparrow$.


8. $KClO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ KClO_4$ (анод).

498. $Ba(ClO_3)_2$ — ХЛОРАТ БАРИЯ

Белый. При иагреваиии кристаллогидрат плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза иет), коицеитрированной азотной кислоте. Окислитель; реагирует с коицентрированной хлороводородной кислотой. Получеиие см. 133[12], 137[6].

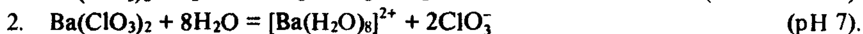
$$M_r = 304{,}23; \quad d = 3{,}18 \text{ (кр.)}; \quad t_{пл}\text{(кр.)} = 414° \text{ C (разл.)};$$

$$k_s = 33{,}81^{(20)},\ 84{,}84^{(80)}.$$


1. $Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O = Ba(ClO_3)_2 + H_2O$ (120° C, вак.),

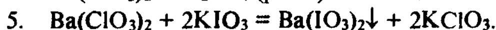

$4\{Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O\} = 3Ba(ClO_4)_2 + BaCl_2 + 4H_2O$ (до 250° C),


$Ba(ClO_3)_2 \cdot H_2O = BaCl_2 + 3O_2 + H_2O$ (выше 414° C).


2. $Ba(ClO_3)_2 + 8H_2O = [Ba(H_2O)_8]^{2+} + 2ClO_3^-$ (pH 7).


3. $Ba(ClO_3)_2 + 12HCl$ (конц.) $= BaCl_2 + 6Cl_2\uparrow + 6H_2O$.

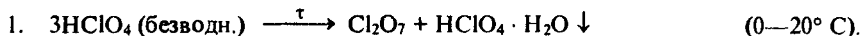

4. $Ba(ClO_3)_2 + H_2SO_4$ (разб.) $= BaSO_4\downarrow + 2HClO_3$.


5. $Ba(ClO_3)_2 + 2KIO_3 = Ba(IO_3)_2\downarrow + 2KClO_3$.

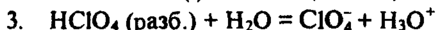
499. $HClO_4$ — ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

Бесцветная гигроскопичиая легкоподвижная жидкость. Разлагается при умеренном нагревании или при стоянии, чувствительна к примесям. Неограниченио смешивается с водой, сильная кислота. Коицентрированные растворы маслообразны. Перегоияется в вакууме (72%-й раствор, $t_{кип} = 111°$ C). Гидрат $HClO_4 \cdot H_2O$ обладает иоиным строеиием $(H_3O^+)(ClO_4^-)$. Нейтрализуется щелочами. Слабый окислитель в разбавленном, сильный окислитель в концентрированном растворе при иагревании. Получение см. 489[2], 495[1], 501[3].

$$M_r = 100{,}46; \quad d = 1{,}664^{(20)}; \quad t_{пл} = -101° \text{ C}; \quad t_{кип} = +120{,}5° \text{ C}.$$


1. $3HClO_4$ (безводн.) $\xrightarrow{\tau} Cl_2O_7 + HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (0—20° C).


2. $HClO_4 \cdot H_2O_{(т)} = HClO_4$ (безвод.) $+ H_2O$ (выше 50° C).

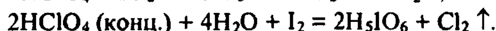

3. $HClO_4$ (разб.) $+ H_2O = ClO_4^- + H_3O^+$


4. $HClO_4$(разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaClO_4 + H_2O$.

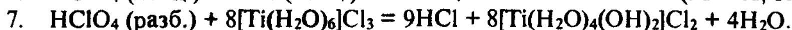

$HClO_4$ (конц., хол.) $+ KOH$ (насыщ.) $= KClO_4\downarrow + H_2O$,


$HClO_4$ (разб.) $+ NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4ClO_4 + H_2O$.


5. $4HClO_4 + 2F_2 = 4ClO_3F\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$,


$2HClO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + I_2 = 2H_5IO_6 + Cl_2\uparrow$.


6. $HClO_4$ (конц.) $+ MCl$ (конц.) $= MClO_4\downarrow + HCl$ (M = K, Rb, Cs).


7. $HClO_4$ (разб.) $+ 8[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = 9HCl + 8[Ti(H_2O)_4(OH)_2]Cl_2 + 4H_2O$.

8. $2HClO_4$ (безводн.) + HNO_3 (безводн.) =$(NO_2^+)ClO_4^-$+ $HClO_4 \cdot H_2O\downarrow$ (комн.).

9. $4HClO_4$ (безводн.) + P_4O_{10} =$2Cl_2O_7$ + $4HPO_3$ (–25° C, в атмосфере O_3),
$HClO_4$ (безводн.) + $H_3PO_{4(ж)} \rightleftarrows P(OH)_4^+ + ClO_4^-$.

10. $4HClO_4$ (безводн.) + 7C (графит) = $7CO_2\uparrow$ + $2Cl_2\uparrow$ + $2H_2O$.

11. $HClO_4$ (безводн.) + $HF_{(ж)}$ = $ClO_3F\uparrow$ + H_2O.

12. $HClO_4$ (безводн.) + H_2SO_4 (безводн.) $\rightleftarrows$ ClO_4^- + $H_3SO_4^+$.

500. $LiClO_4$ — ПЕРХЛОРАТ ЛИТИЯ

Белый, плавится без разложеиия, при дальнейшем нагреванин разлагается. Хорошо растворяется в воде, гидролиза нет. Сильный окислнтель прн спеканнн. Полученне см. 496[1, 6].

$$M_r = 106{,}39;\quad d = 2{,}428;\quad t_{пл} = 236{,}7°\ C;\quad k_s = 56{,}12^{(20)},\ 123{,}0^{(80)}.$$

1. $LiClO_4 = LiCl + 2O_2$ (400—500° C).
2. $LiClO_4 \cdot 3H_2O = LiClO_4 + 3H_2O$ (90—150° C).
3. $LiClO_4$ (разб.) + $4H_2O = [Li(H_2O)_4]^+ + ClO_4^-$ (pH 7).
4. $LiClO_4 + 4Zn = LiCl + 4ZnO$ (450° C).

501. $KClO_4$ — ПЕРХЛОРАТ КАЛИЯ

Белый, прн нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде (в отличие от $NaClO_4$), гидролиза нет. Крнсталлогндратов не образует. Сильный окислитель при спекании. Получение см. 50[5], 57[5], 497[1, 8], 499[6].

$$M_r = 138{,}55;\quad d = 2{,}524;\quad t_{пл} = 525°\ C;\quad k_s = 1{,}68^{(20)},\ 13{,}4^{(80)}.$$

1. $KClO_4 = KCl + 2O_2$ (550— 620° C).
2. $KClO_4$ (разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + ClO_4^-$ (pH 7).
3. $2KClO_4 + H_2SO_4$ (конц.) = $K_2SO_4 + 2HClO_4\uparrow$ (160° C, вак.).
4. $3KClO_4 + 8Al = 3KCl + 4Al_2O_3$ (600—700° C).
5. $KClO_{4(р)} + 8[Ti(H_2O)_6]Cl_3 = KCl + 8HCl + 8[Ti(H_2O)_4(OH)_2]Cl_2 + 4H_2O$,
$KClO_{4(т)} + 8TiCl_3 = KCl + 6TiCl_4 + 2TiO_2$ (400— 450° C).

502. $Mg(ClO_4)_2$ — ПЕРХЛОРАТ МАГНИЯ

Белый, очень гигроскопнчный, оказывает осушающее действие (ангидрон). Плавится без разложения, при дальнейшем нагреваннн разлагается. Хорошо растворяется в воде, очень слабо гндролизуется по катнону. Реагнрует со щелочами, жндким аммиаком. Получеине см. 104[7].

$$M_r = 223{,}20;\quad d = 2{,}21;\quad t_{пл} = 246°\ C;\quad k_s = 99{,}2^{(20)},\ 109{,}2^{(50)}.$$

1. $4Mg(ClO_4)_2 = 2MgO + 2MgCl_2 + 2Cl_2 + 15O_2$ (382—500° C).

2. $Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O = Mg(ClO_4)_2 + 6H_2O$ (до 100° C, вак.),
$2\{Mg(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O\} = 2Mg(OH)_2 + 2Cl_2 + 7O_2 + 10H_2O$ (180— 190° C).
3. $Mg(ClO_4)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mg(H_2O)_6]^{2+} + 2ClO_4^-$;
$[Mg(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mg(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 11,42$.
4. $Mg(ClO_4)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Mg(OH)_2\downarrow + 2NaClO_4$.
5. $Mg(ClO_4)_2 + Ba(ClO_4)_2 + 6NaOH$ (насыщ.) $= Ba_2[Mg(OH)_6]\downarrow + 6NaClO_4$ (кип.).

503. ClF — МОНОФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, при комнатной температуре разлагается. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, фторидами металлов и неметаллов, диоксидом кремния. Получение см. 483^8, 504^4.

$$M_r = 54,45;\quad d_{(ж)} = 1,6^{(-100)};\quad t_{пл} = -155,6°\ C;\quad t_{кип} = -100,1°\ C.$$

1. $3ClF = ClF_3 + Cl_2$ (комн.).
2. $ClF + H_2O$ (хол.) $= HF + HClO$,
$4ClF + 2H_2O$ (гор.) $= 4HF + 2Cl_2\uparrow + O_2\uparrow$.
3. $ClF + 2NaOH$ (разб., хол.) $= NaF + NaClO + H_2O$.
4. $ClF + F_2 = ClF_3$ (200° C).
5. $2ClF + ClO_2F = ClOF_3 + Cl_2O$ (0° C).
6. $4ClF + SiO_2 = SiF_4 + 2Cl_2 + O_2$ (комн.).
7. $2ClF_{(ж)} + EF_5 = (Cl_2F^+)[EF_6]$ (E = As, Sb),
$ClF + MF = M[ClF_2]$ (175° C, p; M = K, Rb, Cs).
8. $3ClF_{(ж)} \rightleftarrows Cl_2F^+$ [точнее, $Cl(ClF)^+$] $+ [ClF_2]^-$.

504. ClF_3 — ТРИФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ, зеленовато-желтая жидкость (димер Cl_2F_6). Неограниченно смешивается с жидким HF. Реакционноспособный, энергично разлагается водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния, оксидами металлов, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 483^8, $503^{1,4}$.

$$M_r = 184,89;\quad d_{(ж)} = 1,866^{(10)};\quad t_{пл} = -76,31°\ C;\quad t_{кип} = +11,76°\ C.$$

1. $2ClF_3 = Cl_2 + 3F_2$ (выше 300° C).
2. $ClF_3 + 2H_2O$ (хол.) $= 3HF + HClO_2$,
$3ClF_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 9HF + HCl + 2HClO_3$.
3. $3ClF_3 + 12NaOH$ (разб.) $= 9NaF + NaCl + 2NaClO_3 + 6H_2O$.
4. $ClF_3 + F_2 = ClF_5$ (350° C, p),
$ClF_3 + Cl_2 = 3ClF$ (180° C, p).
5. $2ClF_3 + OF_2 = ClOF_3 + ClF_5$ (комн.),
$6ClF_3 + 2NaClO_3 = 3ClO_2F + 2NaCl + 3ClF_5$ (комн.).
6. $4ClF_3 + 3SiO_2 = 3SiF_4 + 2Cl_2 + 3O_2$ (комн.).
7. $4ClF_3 + 6NiO = 6NiF_2 + 2Cl_2 + 3O_2$ (100° C),

$2ClF_3 + 3Ag = 3AgF_2 + Cl_2$ (120° C, *p*).

8. $ClF_{3(ж)} + MF = M[ClF_4]$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NO^+$).

$ClF_{3(ж)} + EF_5 = (ClF_2^+)[EF_6]$ (E = P, As, Sb, Bi).

9. $2ClF_{3(ж)} = Cl_2F_{6(ж)} \rightleftarrows ClF_2^+ + [ClF_4]^-$.

505. ClF_5 — ПЕНТАФТОРИД ХЛОРА

Бесцветный газ. Устойчив при комнатной температуре, при умеренном нагревании разлагается. Энергично гидролизуется водой; реагирует со щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 483[8], 504[4, 5].

$M_r = 130{,}44$; $d_{(ж)} = 1{,}93^{(-20)}$; $t_{пл} = -103°$ C; $t_{кип} = -14°$ C.

1. $2ClF_5 = Cl_2 + 5F_2$ (выше 250° C).
2. $ClF_5 + 3H_2O = 5HF + HClO_3$.
3. $ClF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaClO_3 + 3H_2O$.
4. $4ClF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2Cl_2 + 5O_2$ (комн.).
5. $2ClF_5 + 2PtF_6 = (ClF_6^+)[PtF_6] + (ClF_4^+)[PtF_6]$.
6. $ClF_5 + KrF_2 + AsF_5 = (ClF_6^+)[AsF_6] + Kr$.
7. $2ClF_{5(ж)} \rightleftarrows ClF_4^+ + [ClF_6]^-$.

506. Cl_3N — НИТРИД ТРИХЛОРА

Желтая жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается со взрывом. Растворяется в органических растворителях. Медленно реагирует с водой, быстро — со щелочами. Получение см. 483[16].

$M_r = 120{,}37$; $d = 1{,}653^{(20)}$; $t_{пл} = -27°$ C; $t_{кип} = +71°$ C.

1. $2Cl_3N = N_2 + 3Cl_2$ (90° C).
2. $Cl_3N + 4H_2O$ (хол.) $= NH_3 \cdot H_2O + 3HClO$,
   $4Cl_3N + 6H_2O$ (гор.) $= 4NH_3\uparrow + 6Cl_2 + 3O_2\uparrow$.
3. $2Cl_3N + 6NaOH$ (разб., хол.) $+ 2H_2O = 2(NH_3 \cdot H_2O) + 6NaClO$,
   $2Cl_3N + 6NaOH$ (разб., гор.) $= 2NH_3\uparrow + 6NaCl + 3O_2\uparrow$.

БРОМ

507. Br_2 — ДИБРОМ

Галоген. Темно-красная тяжелая жидкость, красно-коричневый газ. В жидком состоянии плохо растворяет воду. При насыщении охлажденной воды образуется твердый клатрат. При обычных условиях умеренно растворяется в воде и в небольшой степени подвергается дисмутации («бромная вода»); в присутствии бромидов и хлоридов щелочных металлов растворимость повышается, в присутствии сульфатов — понижается. Неограниченно смешивается с сероуг-

лeродом, тетрахлоридом углерода. Реагирует со щелочами. Сильный окислитель. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 37[4, 5], 58[2, 4], 508[4, 8, 9], 510[4], 511[3, 4], 512[3, 4].

$$M_r = 159{,}808; \quad d_{(ж)} = 3{,}12^{(20)}; \quad t_{пл} = -7{,}25° \ C;$$
$$t_{кип} = +59{,}82° \ C; \quad k_s = 3{,}58^{(20)}, \ 3{,}45^{(40)}.$$

1. $6Br_2 \cdot 46H_2O\downarrow \rightleftarrows 6Br_2$ (насыщ.) $+ 46H_2O$ (0—6° C).
2. $Br_{2(ж)} + nH_2O \rightleftarrows Br_2 \cdot nH_2O_{(р)}$; $K_c = 0{,}21$ (20—40° C),
   $Br_2 \cdot nH_2O_{(р)} \rightleftarrows HBr + HBrO + (n-1)H_2O$; $pK_c = 8{,}14$.
3. $2Br_{2(р)} + 2H_2O = 4HBr + O_2\uparrow$ (на свету или кип.).
4. $Br_2 + 2NaOH$ (разб.) $= NaBr + NaBrO + H_2O$ (0—5° C),
   $3Br_2 + 6NaOH$ (конц.) $= 5NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$ (50—80° C),
   $3Br_2 + 3Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= 5NaBr + NaBrO_3 + 3CO_2\uparrow$.
5. $3Br_2 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$[разб.] $= 6NH_4Br + N_2\uparrow + 8H_2O$ (40—50° C),
   $3Br_2 + 10NH_{3(ж)} = Br_3N \cdot 6NH_3\downarrow + 3NH_4Br$ (–75° C).
6. $Br_2 + H_2 = 2HBr$ (350° C, кат. Pt).
7. $Br_2 + F_2 = 2BrF$ (до 0° C),
   $Br_2 + 3F_2 = 2BrF_3$ (–40° C, в жидк. CCl_3F),
   $Br_2 + 5F_2 = 2BrF_5$ (200° C).
8. $Br_2 + Cl_2 = 2BrCl$ (0° C),
   $Br_2 + 5Cl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2HBrO_3 + 10HCl$.
9. $Br_2 + I_2 = 2IBr$ (45° C, в атмосфере N_2).
10. $3Br_2 + 2P$ (красн.) $+ 6H_2O = 2H_2(PHO_3) + 6HBr$ (100—150° C),
    $3Br_2 + S + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HBr$.
11. $Br_{2(р)} + H_2S$ (насыщ.) $= 2HBr + S\downarrow$.
12. $Br_2 + 2NaI = 2NaBr + I_2\downarrow$.
13. $4Br_2 + 4H_2O + BaS = BaSO_4\downarrow + 8HBr$,
    $Br_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2SO_4$.
14. $2Br_2 + H_2O + HgO = 2HBrO + HgBr_2\downarrow$ (0—5° C),
    $3Br_2 + 5AgBrO_3 + 3H_2O = 5AgBr\downarrow + 6HBrO_3$.
15. $Br_2 + Na_2SO_3 + 2NaOH = 2NaBr + Na_2SO_4 + H_2O$,
    $4Br_2 + Na_2SO_3S + 10NaOH = 2Na_2SO_4 + 8NaBr + 5H_2O$.
16. $Br_2 + H_2O + KNO_2 = 2HBr + KNO_3$.
17. $Br_2 + Cl_2 + 2CsCl$ (конц.) $= 2Cs[BrCl_2]$.
18. $Br_2 + CsBr$ (конц.) $= Cs[Br(Br)_2]$.
19. $Br_2 + 4O_3 = Br_2O_4\downarrow$ (желт.) $+ 4O_2\uparrow$ (–50° C, в жидк. CCl_3F),
    $Br_2O_4 \xrightarrow{\tau} Br_2O$, Br_3O_8? (бел.), Br_2, O_2 (–40° C, вак.),
    $Br_2O_4 \xrightarrow{\tau} Br_2O_3$ (желт.), Br_2, O_2 (–4° C, вак.).
20. $7Br_2 + BrF_5 + 5EF_5 = 5(Br_3^+)[EF_6]$ (кор.) [–196° C; E = As, Sb].
21. $Br_{2(г)} \rightleftarrows 2Br^0$ (выше 1200° C).

508. HBr — БРОМОВОДОРОД

Бесцветный термически устойчивый газ. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота, 48—55%-й раствор называют концентрированной бромоводородной кислотой. Растворяется в этаноле (слабый электролит). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, металлами, хлором. Медленно окисляется в кислороде. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 351[1], 352[2], 507[10, 11, 13].

$M_r = 80{,}91$; $\rho = 3{,}6445$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -86{,}91°$ C;
$t_{кип} = -66{,}77°$ C; $k_s = 198{,}20^{(20)}$, $130^{(100)}$.

1. $2HBr \rightleftarrows H_2 + Br_2$ (выше 1000° C).
2. $HBr \cdot H_2O_{(т)} = HBr_{(г)} + H_2O$ (выше –29° C).
3. HBr (разб.) + $H_2O = Br^- + H_3O^+$.
4. 2HBr (конц.) + H_2SO_4 (конц.) = $Br_2 + SO_2 + 2H_2O$.
5. HBr (разб.) + NaOH (разб.) = NaBr + H_2O,
   $HBr + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $NH_4Br + H_2O$.
6. 2HBr (разб.) + Mg = $MgBr_2 + H_2\uparrow$.
7. 4HBr (конц.) + $O_2 \xrightarrow{t} 2Br_2 + 2H_2O$.
8. $2HBr + Cl_2 = 2HCl + Br_2$,
   5HBr (конц.) + $HBrO_3 = 3Br_2 + 3H_2O$.
9. 4HBr (конц.) + $MnO_2 = MnBr_2 + Br_2 + 2H_2O$,
   2HBr (конц.) + H_2O_2 (конц.) = $Br_2 + 2H_2O$,
   14HBr (конц.) + $K_2Cr_2O_{7(т)} = 2CrBr_3 + 3Br_2 + 7H_2O + 2KBr$ (60—80° C).

509. HBrO — БРОМНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в растворе, максимальная массовая доля 30% (желтый раствор), слабая кислота. Перегоняется в вакууме. Подвергается дисмутации. Нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 507[2, 14], 515[2].

$M_r = 96{,}91$.

1. $5HBrO \xrightarrow{t} HBrO_3 + 2Br_2 + 2H_2O$ (комн.).
2. $HBrO \rightleftarrows HBr + O^0$ (на свету или выше 30° C),
   $2HBrO \rightleftarrows H_2O + 2Br^0 + O^0$ (на свету; кат. Pt, Fe),
   $HBrO + 2O^0 \rightleftarrows HBrO_3$ (на свету).
3. $3HBrO = HBrO_3 + 2HBr$ (60—80° C).
4. HBrO (разб.) + $H_2O \rightleftarrows BrO^- + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}69$.
5. HBrO + NaOH (разб.) = NaBrO + H_2O.
6. HBrO (конц.) + HBr (конц.) = $Br_2 + H_2O$,
   HBrO (конц.) + 2HI (конц.) = $HBr + I_2\downarrow + H_2O$.
7. $HBrO + H_2O_2 = H_2O + O_2\uparrow + HBr$.

510. $HBrO_3$ — БРОМНОВАТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная масс. доля 50%, сильная кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель; реагирует с диоксидом серы, атомным водородом, серой, углеродом, иодом, бромо- и иодоводородом. Получение см. $507^{8,14}$, 517^{2}.

$$M_r = 128{,}91.$$

1. $4HBrO_3 = 2Br_2 + 5O_2 + 2H_2O$ (кип.).
2. $HBrO_3$ (разб.) $+ H_2O = BrO_3^- + H_3O^+$.
3. $HBrO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaBrO_3 + H_2O$,
   $HBrO_3 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4BrO_3 + H_2O$.
4. $HBrO_3$ (конц.) $+ 5HBr$ (конц.) $= 3Br_2 + 3H_2O$.
5. $HBrO_3$ (разб.) $+ 6HI$ (разб.) $= HBr + 3I_2\downarrow + 3H_2O$.
6. $2HBrO_3$ (конц.) $+ I_2 = Br_2 + 2HIO_3$,
   $6HBrO_3$ (конц.) $+ 5HI$ (конц.) $= 3Br_2 + 5HIO_3 + 3H_2O$.
7. $HBrO_3 + 6H^0(Al) = HBr + 3H_2O$.
8. $HBrO_3 + 3SO_2 + 3H_2O = HBr + 3H_2SO_4$,
   $2HBrO_3 + H_2O + S = HBr + H_2SO_4$ (кип.),
   $2HBrO_3$ (конц.) $+ 3C$ (графит) $= 2HBr + 3CO_2\uparrow$.
9. $HBrO_3 + H_2O + XeF_2 = HBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow$.

511. $NaBrO_3$ — БРОМАТ НАТРИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в жидком аммиаке. Окислитель, слабый восстановитель. Не реагирует с озоном, пероксодисульфатом натрия. Получение см. 28^{11}, 37^{6}, 507^{4}.

$$M_r = 150{,}89; \quad d = 3{,}339; \quad t_{пл} = 384° C \text{ (разл.)}; \quad k_s = 36{,}4^{(20)},\ 75{,}7^{(80)}.$$

1. $2NaBrO_3 = 2NaBr + 3O_2$ (выше 384° C).
2. $NaBrO_3 + 4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + BrO_3^-$ (pH 7).
3. $NaBrO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5NaBr = 3Br_2 + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$.
4. $2NaBrO_{3(p)} + I_2$ (суспензия) $= 2NaIO_3 + Br_2$.
5. $2NaBrO_3 + 3C$ (графит) $= 2NaBr + 3CO_2$ (450—550° C).
6. $NaBrO_3 + 2NH_3 = NaBr + N_2 + 3H_2O$ (350—400° C).
7. $NaBrO_3 + F_2 = 2NaOH$ (разб.) $= NaBrO_4 + 2NaF + H_2O$,
   $NaBrO_{4(p)} + H_3O^+$ (катионит) $= HBrO_4 + Na^+$ (катионит) $+ H_2O$.
8. $NaBrO_3 + H_2O + XeF_2 = NaBrO_4 + Xe\uparrow + 2HF$.
9. $NaBrO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ NaBrO_4$ (анод).

512. $KBrO_3$ — БРОМАТ КАЛИЯ

Белый, плавится с разложением. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в жидком аммиаке. Окислитель,

очень слабый восстановитель. Не реагирует с озоном, пероксодисульфатом калия. Получение см. 49[9], 58[5], 497[5], 514[1].

$$M_r = 167{,}00; \quad d = 3{,}27; \quad t_{пл} = 434° \text{ C (разл.)}; \quad k_s = 6{,}87^{(20)}, 34{,}28^{(80)}.$$

1. $2KBrO_3 = 2KBr + 3O_2$ (выше 434° С).
2. $KBrO_3 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + BrO_3^-$ (pH 7).
3. $KBrO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5KBr = 3Br_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$.
4. $2KBrO_{3(р)} + I_2$ (суспензия) $= 2KIO_3 + Br_2$.
5. $2KBrO_3 + 3C$ (графит) $= 2KBr + 3CO_2$ (400—500° С),
   $KBrO_3 + 2NH_3 = KBr + N_2 + 3H_2O$ (450° С).
6. $KBrO_3 + F_2 + 2KOH$ (разб.) $= KBrO_4 + 2KF + H_2O$.
   $KBrO_3 + H_2O + XeF_2 = KBrO_4 + Xe + 2HF$.
7. $2KBrO_3 + BaCl_2 = Ba(BrO_3)_2\downarrow + 2KCl$,
   $KBrO_3 + AgNO_3 = AgBrO_3\downarrow + KNO_3$.
8. $KBrO_3 + H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ KBrO_4$ (анод).

513. $HBrO_4$ — БРОМНАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в бесцветном растворе, максимальная массовая доля 83%, устойчива в растворе при массовой доле менее 55%. Почти не перегоняется в вакууме. Сильная кислота. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Медленно реагирует как окислитель. Получение см. 510[9], 511[7], 514[4].

$$M_r = 144{,}91.$$

1. $2HBrO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} 2HBrO_3 + O_2$ (комн.).
2. $HBrO_4 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows HBrO_4$ (конц.) $+ 2H_2O$ (на холоду).
3. $HBrO_4$ (разб.) $+ H_2O = BrO_4^- + H_3O^+$.
4. $HBrO_4 + NaOH$ (разб.) $= NaBrO_4 + H_2O$,
   $HBrO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4BrO_3 + H_2O$.
5. $2HBrO_4$ (конц.) $+ 4H_2O + I_2 \xrightarrow{\tau} 2H_5IO_6 + Br_2$.

514. $KBrO_4$ — ПЕРБРОМАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Не разлагается сильными кислотами, щелочами. Медленно реагирующий окислитель. Получение см. 512[6, 8].

$$M_r = 183{,}00; \qquad k_s = 4{,}4^{(25)}.$$

1. $2KBrO_4 = 2KBrO_3 + O_2$ (до 275° С),
   $KBrO_4 = KBr + 2O_2$ (выше 390° С).
2. $KBrO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + BrO_4^-$ (pH 7).
3. $2KBrO_4$ (насыщ.) $+ I_2$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau} 2KIO_4 + Br_2$,

$KBrO_4$ (насыщ.) + HI (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ KIO_4 + HBr.
4. $KBrO_{4(р)}$ + H_3O^+ (катионит) = $HBrO_4$ + K^+ (катионит) + H_2O.

515. BrF — МОНОФТОРИД БРОМА

Красная жидкость, прн кипенин разлагается. Реакцнониоспособный; реагнрует с водой, щелочамн, дноксидом кремння. Получение см. 507[7].

M_r = 98,90; $t_{пл}$ = –33° C; $t_{кип}$ = +20° C (разл.).

1. 3BrF = BrF_3 + Br_2 (выше 20° C).
2. BrF + H_2O (хол.) = HF + HBrO, 3HBrO $\rightleftarrows$ 2HBr + $HBrO_3$.
3. BrF + $2H_2O$ (гор.) = 4HF + $2Br_2$ + O_2↑.
4. BrF + 2NaOH (разб., хол.) = NaF + NaBrO + H_2O,
   3BrF + 6NaOH (разб., гор.) = 3NaF + 2NaBr + $NaBrO_3$ + $3H_2O$.
5. 4BrF + SiO_2 = SiF_4 + $2Br_2$ + O_2 (комн.).

516. BrF_3 — ТРИФТОРИД БРОМА

Светло-желтая (в толстом слое — красная) жидкость. Хорошо растворяется в жидком HF. Реакционноактивный; энергично разлагается водой, реагирует со щелочами, металлами, оксидамн и фторидами металлов н неметаллов. Окислитель. Неводный растворитель. Полученне см. 507[7], 515[1].

M_r = 136,90; $d = 2{,}843^{(9)}$; $t_{пл}$ = 8,8° C; $t_{кип}$ = 125,75° C.

1. $3BrF_3$ + $6H_2O$ = 9HF + HBr + $2HBrO_3$.
2. $3BrF_3$ + 12NaOH (разб.) = 9NaF + NaBr + $2NaBrO_3$ + $6H_2O$.
3. BrF_3 + F_2 = BrF_5 (200° C).
4. BrF_3 + $3SiO_2$ = $3SiF_4$ + $2Br_2$ + $3O_2$ (комн.).
5. $BrF_{3(ж)}$ + MF = M[BrF_4] (M = K, Rb, Cs, Ag).
6. $BrF_{3(ж)}$ + ClF_3 = (ClF_2^+)[BrF_4].
7. $4BrF_3$ + 2Au = 2(Au^+)[BrF_6] + Br_2 (40° C).
8. $BrF_{3(ж)}$ + EF_5 = (BrF_2^+)[EF_6] (E = P, As, Sb, Bi).
9. $2BrF_{3(т)}$ = $(BrF_2)^+[BrF_4]^-_{(т)}$ $\rightleftarrows$ $2BrF_{3(ж)}$ $\rightleftarrows$ BrF_2^+ + $[BrF_4]^-$.

517. BrF_5 — ПЕНТАФТОРИД БРОМА

Бесцветная жидкость, кнпит без разложения, прн сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в жидком HF. Реакцнонноспособный; энергично гндролизуется водой, реагнрует со щелочами, диоксидом кремння, фторидамн металлов и неметаллов. Получение см. 507[7], 516[3].

M_r = 174,89; $d = 2{,}57^{(0)}$; $t_{пл}$ = –60,5° C; $t_{кип}$ = +40,76° C.

1. $2BrF_5$ = Br_2 + $5F_2$ (выше 460° C).
2. BrF_5 + $2H_2O$ = BrO_2F + 4HF (0° C),

$BrF_5 + 3H_2O = 5HF + HBrO_3$ (комн.).

3. $BrF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaBrO_3 + 3H_2O$.
4. $4BrF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2Br_2 + 5O_2$ (комн.).
5. $BrF_{5(ж)} + MF = M[BrF_6]$ (M = K, Rb, Cs).
6. $BrF_{5(ж)} + EF_5 = (BrF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).
7. $BrF_5 + (KrF^+)[AsF_6] = (BrF_6^+)[AsF_6] + Kr$ (50—100° C).
8. $2BrF_{5(ж)} \rightleftarrows BrF_4^+ + [BrF_6]^-$.

518. BrCl — МОНОХЛОРИД БРОМА

Желтый газ, очень неустойчивый выше температуры кипения (степень распада на Cl_2 и Br_2 при 20° C составляет ≈40%). Более устойчив в холодных растворах хлоридов тяжелых щелочных металлов (за счет частичного комплексообразования). Реакционноактивный; разлагается водой, реагирует со щелочами. Получение см. 507[8].

$M_r = 115{,}36$; $t_{пл} = -54°$ C; $t_{кип} = +5{,}5°$ C (разл.).

1. $2BrCl_{(г)} \rightleftarrows Br_{2(ж)} + Cl_{2(г)}$ (выше 5,5° C).
2. $BrCl + H_2O = HCl + HBrO$, $3HBrO \rightleftarrows 2HBr + HBrO_3$.
3. $3BrCl + 6NaOH$ (разб.) $= 3NaCl + 2NaBr + NaBrO_3 + 3H_2O$.
4. $BrCl + MCl \rightleftarrows M[BrCl_2]$ (M = K, Cs).

ИОД. АСТАТ

519. I_2 — ДИИОД

Галоген. Фиолетово-черный с металлическим блеском, летучий. Плохо растворяется в воде, в ничтожно малой степени (по сравнению с Cl_2 и Br_2) подвергается дисмутации. Хорошо растворяется в органических растворителях (с фиолетовым или коричневым окрашиванием), в водных растворах иодидов металлов (за счет комплексообразования, «иодная вода»), жидком SO_2. Слабый восстановитель и окислитель; реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», металлами, неметаллами, щелочами, сероводородной водой. Образует соединения с другими галогенами. Получение см. 38[4—6, 8], 59[2—4, 7—9], 483[12], 521[1, 6], 524[4], 525[3—5], 560[8].

$M_r = 253{,}808$; $d = 4{,}93$; $t_{пл} = 113{,}5°$ C;
$t_{кип} = 184{,}35°$ C; $k_s = 0{,}029^{(20)}, 0{,}22^{(80)}$.

1. $I_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows HI + HIO$; $pK_c = 15{,}59$,
   $I_2 + HIO = I_2 \cdot HIO$ (или $I_2 \cdot IOH)_{(р)}$.
2. $3I_2 + 10HNO_3$ (разб.) $= 6HIO_3 + 10NO\uparrow + 2H_2O$ (кип.),
   $I_2 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2HIO_3 + 10NO_2\uparrow + 4H_2O$.

3. $3I_2 + 2HNO_3$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) = $6ICl + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (60—80° C).
4. $I_2 + 2NaOH$ (разб.) = $NaI + NaIO + H_2O$ (0° C),
$3NaIO_{(р)} = 2NaI + NaIO_3$ (комн.).
5. $3I_2 + 6NaOH$ (гор.) = $5NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.
6. $3I_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = I_3N\downarrow + 3NH_4I + 4H_2O$.
7. $I_2 + H_2 = 2HI$ (500° C, кат. Pt).
8. I_2 (суспензия) + $3F_2 = 2IF_3\downarrow$ (–45° C, в жидк. CCl_3F),
$I_2 + 5F_2 = 2IF_5$ (комн.),
I_2 (суспензия) + $IF_3 = 3IF\downarrow$ (–40° C, в жидк. CCl_3F).
9. $I_2 + E_2 = 2IE$ (коми., É = Cl; 45° C, E = Br),
$I_2 + 3Cl_2 = I_2Cl_6$ (–78° C).
10. $I_2 + 5E_2 + 6H_2O$ (гор.) = $2HIO_3 + 10HE$ (E = Cl, Br).
11. $2I_2 + 9O_2 = I(IO_3)_3 + 9O_2$ (50—60° C),
$I_2 + 5O_3 + H_2O = 2HIO_3 + 5O_2$ (комн.).
12. $5I_2 + 2P$ (красн.) + $8H_2O = 2H_3PO_4 + 10HI$ (150—200° C).
13. $I_2 + 2Na = 2NaI$ (выше 100° C),
$3I_2 + 2Al = 2AlI_3$ (комн., кат. H_2O).
14. $I_2 + KI$ (коиц.) = $K[I(I)_2]_{(р)}$.
15. $I_2 + 2HEO_3 = 2HIO_3 + E_2$ (E = Cl, Br),
$I_2 + 2HEO_4$ (коиц.) + $4H_2O = 2H_5IO_6 + E_2$.
16. $7I_2 + 5Cl_2O_{7(ж)} = 7I_2O_5 + 5Cl_2$.
17. $2I_2$ (суспензия) + $H_2O + HgO = 2HIO + HgI_2\downarrow$ (0–2° C).
18. $I_2 + 7KrF_2 = 2IF_7 + 7Kr$ (комн.),
$I_2 + 5NaClO + 2NaOH = 5NaCl + 2NaIO_3 + H_2O$,
$I_2 + 5H_2O_2$ (конц., гор.) = $2HIO_3 + 4H_2O$.
19. I_2 (суспеизия) + H_2S (иасыщ.) = $2HI + S\downarrow$,
$I_2 + SO_2 + 2H_2O = 2HI + H_2SO_4$,
$I_2 + 2Na_2SO_3S_{(р)} = 2NaI + Na_2S_4O_6$.
20. $I_2 + H(PH_2O_2) + H_2O = H_2(PHO_3) + 2HI$.
21. $I_2 + 3F_2 + 2MF = 2M[IF_4]$ (M = K, Rb, Cs).
22. $I_2 + Cl_2 + 2MCl$ (коиц.) = $2M[ICl_2]$ (кнп., M = K, Rb, Cs),
$I_2 + Br_2 + 2MBr$ (конц.) = $2M[IBr_2]$ (M = K, Cs).
23. $2I_2 + 3I_2O_5 + 10H_2SO_4$ (конц.) = $10(IO^+)HSO_4$ (желт.)$\downarrow$ + $5H_2O$.
24. $3I_{2(ж)} \rightleftarrows I_3^+ + [I(I)_2]^-$,
$I_{2(г)} \rightleftarrows 2I^0$ (выше 900° C).

520. HI — ИОДОВОДОРОД

Бесцветный газ, при умеренном нагреваиин частично разлагается. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота; 57—70%-й раствор называют концентрированиой иодоводородной кислотой. Растворяется в холодном этаноле (слабый электролит). В растворе окисляется иа воздухе (для стабилизации добавляют красный фосфор). Реагирует с концентрированной серной кислотой,

щелочами. Переводит в раствор серебро и ртуть. Типичный восстановитель (за счет I^{-1}). Получение см. 353[2], 519[7, 12, 19].

$M_r = 127,91$; $\rho = 5,7891$ г/л (н.у.); $t_{пл} = -50,9°$ С;

$t_{кип} = -35,4°$ С; $k_s = 234^{(10)}$.

1. $2HI \rightleftarrows H_2 + I_2$ (выше 200° С).
2. $HI \cdot 4H_2O_{(т)} = HI_{(ж)} + 4H_2O$ (выше −37° С).
3. HI (разб.) $+ H_2O = I^- + H_3O^+$.
4. $14HI$ (конц.) $+ 2H_2SO_4$ (конц.) $= 7I_2 + H_2S + S\downarrow + 8H_2O$.
5. HI (разб.) $+ NaOH$ (разб.) $= NaI + H_2O$.
6. $6HI_{(р)} + O_2$ (воздух) $\rightleftarrows 2H[I(I)_2] + 2H_2O$ (комн., в темноте),
   $4HI_{(р)} + O_2$ (воздух) $= 2I_2\downarrow + 2H_2O$ (на свету, кат. Cu).
7. $2HI_{(г)} + S = I_2 + H_2S$ (500° С).
8. $4HI$ (конц.) $+ 2Ag = 2H[AgI_2] + H_2\uparrow$, $4HI$ (конц.) $+ Hg = H_2[HgI_4] + H_2\uparrow$.
9. $2HI + Cl_2$ (разб.) $= I_2 + 2HCl$ (комн.),
   $HI + 3Cl_2$ (насыщ.) $+ 3H_2O$ (гор.) $= HIO_3 + 6HCl$.
10. $2HI + HEO = HE + I_2\downarrow + H_2O$ (E = Cl, Br).
11. $6HI$ (разб.) $+ HEO_3$ (разб.) $= HE + 3I_2\downarrow + 3H_2O$ (E = Cl, Br),
    $5HI$ (конц.) $+ 6HEO_3$ (конц.) $= 5HIO_3 + 3E_2 + 3H_2O$.
12. $5HI$ (конц.) $+ HIO_3 = 3I_2\downarrow + 3H_2O$ (комн.).
13. $2HI + NO_2 = I_2\downarrow + NO\uparrow + H_2O$.
14. $2HI$ (разб.) $+ Fe_2(SO_4)_3 = 2FeSO_4 + I_2\downarrow + H_2SO_4$,
    $14HI$ (конц.) $+ K_2Cr_2O_{7(т)} = 2CrI_3 + I_2\downarrow + 7H_2O + 2K[I(I)_2]$,
    $4HI$ (конц.) $+ MnO_2 = MnI_2 + I_2\downarrow + 2H_2O$.

521. I_2O_5 — ПЕНТАОКСИД ДИИОДА

Белый, темнеет на свету из-за частичного разложения, очень гигроскопичный. Наиболее устойчивый из оксидов всех галогенов. Растворяется в жидком HF. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (образует сильнокислотный раствор), щелочами. Легко фторируется, количественно восстанавливается монооксидом углерода. Получение см. 519[16], 523[1], 530[5].

$M_r = 333,80$; $d = 4,799$; $t_{пл} \approx 300°$ С (разл.); $k_s = 253,4^{(20)}$, $360,8^{(80)}$.

1. $2I_2O_5 = 2I_2 + 5O_2$ (300—500° С).
2. $I_2O_5 + H_2O = 2HIO_3$.
3. $I_2O_5 + 2H_2SO_4$ (безводн.) $= 2(IO_2^+)HSO_4 + H_2O$.
4. $I_2O_5 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaIO_3 + H_2O$.
5. $2I_2O_5 + 2F_2 = 4IO_2F + O_2$ (0° С, в жидк. HF),
   $2I_2O_5 + 2F_2 = 4IO_2F + O_2$ (110° С; примеси IF_5, IOF_3).
6. $I_2O_5 + 5CO = 5CO_2 + I_2$ (комн.).
7. $I_2O_5 + 10HCl$ (конц.) $+ 2KCl = 2K[ICl_4] + 2Cl_2\uparrow + 5H_2O$.

522. HIO — ИОДНОВАТИСТАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в разбавленном растворе, окрашенном в зеленоватый цвет; раствор стабилизируется иодом. Очень неустойчива. Проявляет амфотерные свойства как слабая кислота HIO и слабое основание IOH — гидроксид иода(I); основные свойства в растворе преобладают. Разлагается щелочами. Получение см. 519[17], 532[2], 534[2].

$$M_r = 143{,}91.$$

1. $5HIO \xrightarrow{\tau} HIO_3 + 2I_2\downarrow + 2H_2O$ (комн.).
2. $HIO + H_2O \rightleftarrows IO^- + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}64$,

   $IOH + H_2O \rightleftarrows I^+ \cdot H_2O? + OH^-$; $pK_о = 9{,}52$.
3. $HIO + I_2 = I_2 \cdot HIO$ (или $I_2 \cdot IOH)_{(p)}$,

   $I_2 \cdot IOH \rightleftarrows I_3^+ + OH^-$.
4. $HIO + H_3O^+ \rightleftarrows H_2O + I^+ \cdot H_2O?$ (в разб. $HClO_4$).
5. $3HIO + 3NaOH$ (разб.) $= 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.

523. HIO_3 — ИОДНОВАТАЯ КИСЛОТА

Белая, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде, сильная кислота. Растворяется в концентрированной азотной кислоте, сероуглероде. Нейтрализуется щелочами. Окислитель; реагирует с концентрированными хлороводородной и иодоводородной кислотами. Окисляется электролитически. Получение см. 519[2, 10, 18], 521[2], 526[5, 6], 530[2].

$$M_r = 175{,}91; \quad d = 4{,}629; \quad t_{пл} = 110°\,C\ (разл.);$$
$$k_s = 286^{(0)},\ 309{,}4^{(20)},\ 472{,}2^{(80)}.$$

1. $3HIO_3 = HI_3O_8 + H_2O$ (110—120° C),

   $2HIO_3 = I_2O_5 + H_2O$ (240—250° C).
2. HIO_3 (разб.) $+ H_2O = IO_3^- + H_3O^+$.
3. $2HIO_3$ (конц.) $+ 10HCl$ (конц., хол.) $= I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O$,

   $HIO_3 + 5HI$ (конц.) $= 3I_2\downarrow + 3H_2O$ (комн.).
4. $HIO_3 + NaOH$ (разб.) $= NaIO_3 + H_2O$.
5. $2HIO_{3(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= (IO^+)_2SO_4 + O_2 + 2H_2O$ (60—80° C),

   $2HIO_3$ (разб.) $+ (IO^+)_2SO_4 = 2(IO^+)IO_3\downarrow$(желт.) $+ H_2SO_4$ (комн.).
6. $2HIO_3 + 5Na_2SO_3 = 5Na_2SO_4 + I_2\downarrow + H_2O$,

   $2HIO_3 + 5H_2SO_4 + 10FeSO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + I_2\downarrow + 6H_2O$.
7. $HIO_3 + 3H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ H_5IO_6$ (анод).

524. $NaIO_3$ — ИОДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Сильный окислитель в кислотной среде, слабый восстановитель. Получение см. 28[10], 38[10], 519[4, 5, 18], 521[4].

$M_r = 197{,}89$; $d = 4{,}277$; $t_{пл} = 422°$ C; $k_s = 9{,}5^{(25)}, 26{,}6^{(80)}$.

1. $2NaIO_3 = 2NaI + 3O_2$ (выше 500° C).
2. $NaIO_3 \cdot H_2O = NaIO_3 + H_2O$ (80—100° C, вак.).
3. $NaIO_3$ (разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + IO_3^-$ (pH 7).
4. $2NaIO_{3(т)}$ + 12HCl (конц.) = $I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 2NaCl + 6H_2O$.
5. $NaIO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $5NaI = 3I_2\downarrow + 3H_2O + 3Na_2SO_4$.
6. $NaIO_3 + 3H_2O_2 = NaI + 3O_2\uparrow + 3H_2O$ (в разб. HNO_3).
7. $NaIO_3 + H_2O + 2Fe = NaI + 2FeO(OH)\downarrow$ (кип., на воздухе).
8. $NaIO_3$ + 6NaOH (конц.) + $Cl_2 = Na_5IO_6\downarrow + 2NaCl + 3H_2O$ (кип.),
   $NaIO_3$ + 4NaOH (разб.) + $K_2S_2O_6(O_2) = Na_3H_2IO_6\downarrow + K_2SO_4 + Na_2SO_4 +$
   $+ H_2O$ (кип.).
9. $NaIO_3$ (конц.) + MNO_3 (конц.) = $MIO_3\downarrow + NaNO_3$ (M = K, Rb, Cs, Ag).
10. $NaIO_3$ + 2NaOH (разб.) + $H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) +
   + $Na_3H_2IO_6\downarrow$ (анод).
   $NaIO_3 + H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $NaIO_4$ (анод) (в разб. HNO_3).

525. KIO_3 — ИОДАТ КАЛИЯ

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Умеренно растворяется в воде (гидролиза нет). Из кислых растворов кристаллизуется аддукт $KIO_3 \cdot HIO_3$. Сильный окислитель в кислотной среде, слабый восстановитель. Получение см. 59[5, 11], 440[10], 497[5], 529[1].

$M_r = 214{,}00$; $d = 3{,}93$; $t_{пл} = 560°$ (разл.); $k_s = 8{,}1^{(20)}, 24{,}5^{(80)}$.

1. $2KIO_3 = 2KI + 3O_2$ (560—650° C).
2. KIO_3 (разб.) + $6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + IO_3^-$ (pH 7).
3. $2KIO_3$ + 12HCl (конц.) = $I_2\downarrow + 5Cl_2\uparrow + 6H_2O + 2KCl$.
4. $KIO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) + $5KI = 3I_2\downarrow + 3H_2O + 3K_2SO_4$.
5. $KIO_3 + 3H_2O_2 = KI + 3O_2\uparrow + 3H_2O$ (в разб. HNO_3).
6. $2KIO_3$ + 6KOH (конц.) + $2Cl_2 = K_4H_2I_2O_{10} + 4KCl + 2H_2O$,
   $K_4H_2I_2O_{10} + 2HNO_3$ (разб.) = $2KIO_4\downarrow + 2KNO_3 + 2H_2O$.
7. KIO_3 + 2KOH (конц.) + $K_2S_2O_6(O_2) = KIO_4\downarrow + 2K_2SO_4 + H_2O$.
8. $KIO_3 + H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) + $KIO_4\downarrow$ (анод) [в разб. HNO_3].

526. H_5IO_6 — ОРТОИОДНАЯ КИСЛОТА

Белая, гигроскопичная. При нагревании в вакууме переходит, в частности, в метаиодную кислоту HIO_4. Хорошо растворяется в воде, слабая кислота. Нейтрализуется разбавленными щелочами не полностью. Проявляет окислительные свойства. Получение см. 519[15], 523[7], 527[2], 528[5], 531[2].

$M_r = 227{,}94$; $t_{пл} = 122°$ C (разл.).

1. $2H_5IO_6 = H_4I_2O_9 + 3H_2O$ (80° C, вак),
$H_5IO_6 = HIO_4 + 2H_2O$ (100° C, вак.),
$4H_5IO_6 = 2(IO_2^+)IO_4 + O_2 + 10H_2O$ (117° C, вак.),
$2H_5IO_6 = I_2O_5 + 5H_2O + O_2$ (выше 122° C).
2. H_5IO_6 (разб.) + $H_2O \rightleftarrows H_4IO_6^- + H_3O^+$; p$K_к$ = 1,55,
$H_4IO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+$; p$K_к$ = 8,27,
$H_3IO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2IO_6^{3-} + H_3O^+$; p$K_к$ = 14,98.
3. H_5IO_6 (разб.) + 3NaOH (разб.) = $Na_3H_2IO_6\downarrow + 3H_2O$.
4. $H_5IO_6 + 2NO_2 = HIO_3 + 2HNO_3 + H_2O$.
5. $5H_5IO_6 + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5HIO_3 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$.
6. $H_5IO_{6(т)} + H_2SO_4$ (95%) = $[I(OH)_6]HSO_4$ (комн.).

527. $Na_3H_2IO_6$ — ДИГИДРООРТОПЕРИОДАТ НАТРИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Очень плохо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Нейтрализуется концентрированными щелочами. Окислитель. Получение см. 28[12], 38[6], 524[8, 10], 526[3].

M_r = 293,88; $t_{пл}$ = 200° C (разл.); $k_s = 0{,}15^{(25)}$.

1. $2Na_3H_2IO_6 = 2NaIO_3 + 4NaOH + O_2$ (200—250° C).
2. $Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3$ (конц.) = $NaH_4IO_6 + 2NaNO_3$ (0—10° C),
$Na_3H_2IO_6 + 2HNO_3$ (конц.) = $NaIO_4 + 2NaNO_3 + 2H_2O$ (комн.),
$Na_3H_2IO_6 + 3HNO_3$ (конц.) = $H_5IO_6 + 3NaNO_3$ (60—70° C).
3. $Na_3H_2IO_6$ (насыщ.) + 2NaOH (конц.) = $Na_5IO_6\downarrow + 2H_2O$.
4. $5Na_3H_2IO_6 + 3H_2SO_4$ (конц.) + $2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 5Na_2SO_4 +$
$+ 7H_2O$ (80° C).
5. $2Na_3H_2IO_6 + 3Ba(NO_3)_2 = Ba_3(H_2IO_6)_2 + 6NaNO_3$ (в разб. HNO_3).
6. $Na_3H_2IO_6 + 3AgNO_3 = Ag_3IO_5\downarrow + 2NaNO_3 + HNO_3 + H_2O$.

528. $NaIO_4$ — МЕТАПЕРИОДАТ НАТРИЯ

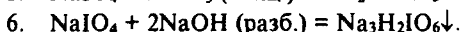
Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде с частичным изменением состава аниона. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами. Окислитель. Получение см. 524[10], 527[2].

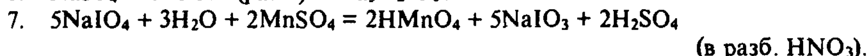
M_r = 213,89; d = 3,865; $t_{пл}$ = 300° C (разл.); $k_s = 10{,}2^{(20)}, 38{,}8^{(50)}$.

1. $2NaIO_4 = 2NaIO_3 + O_2$ (300—325° C).
2. $NaIO_4 \cdot 3H_2O = NaIO_4 + 3H_2O$ (110° C, вак.),
$2\{NaIO_4 \cdot 3H_2O\} = 2NaIO_3 + O_2 + 6H_2O$ (175° C).
3. $NaIO_4$ (насыщ.) + $3H_2O = NaH_4IO_6 \cdot H_2O\downarrow$ (0—10° C).
4. $NaIO_4$ (разб.) + $4H_2O = [Na(H_2O)_4]^+ + IO_4^-$,
$IO_4^- + 3H_2O \rightleftarrows H_3IO_6^{2-} + H_3O^+$; p$K_c$ = 9,73 (комн.),


$IO_4^- + 2H_2O \rightleftarrows H_4IO_6^-$; $K_c = 0{,}035$ (0—10° C).


5. $NaIO_4 + HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = H_5IO_6 + NaNO_3$ (кип.).


6. $NaIO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_3H_2IO_6\downarrow$.


7. $5NaIO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5NaIO_3 + 2H_2SO_4$ (в разб. HNO_3).


8. $NaIO_4$ (насыщ.) $+ MNO_3$ (коиц.) $= MIO_4\downarrow + NaNO_3$ (M = K, Rb, Cs).


9. $NaIO_4 + 2Na_2O = Na_5IO_6$ (350—500° C).

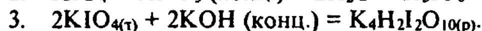
529. KIO_4 — МЕТАПЕРИОДАТ КАЛИЯ

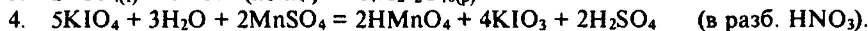
Белый, при умеренном нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов ие образует. Действием концентрированных кислот и щелочей переводится в раствор с изменением состава аниона. Окислитель. Получение см. 514[3], 525[6—8].

$$M_r = 230{,}00;\quad d = 3{,}618;\quad t_{пл} = 582°\,C\,(p);\quad k_s = 0{,}42^{(20)},\ 4{,}44^{(80)}.$$


1. $2KIO_4 = 2KIO_3 + O_2$ (290° C).


2. $KIO_4 + HNO_3$ (коиц.) $+ 2H_2O = H_5IO_6 + KNO_3$ (кип.).


3. $2KIO_{4(т)} + 2KOH$ (конц.) $= K_4H_2I_2O_{10(р)}$.

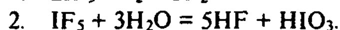

4. $5KIO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 4KIO_3 + 2H_2SO_4$ (в разб. HNO_3).

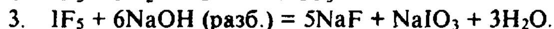
530. IF_5 — ПЕНТАФТОРИД ИОДА

Бесцветная жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Реакционноактивный; гидролизуется водой; реагирует со щелочами, фтором, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Получение см. 517[7], 519[8], 531[1,4].

$$M_r = 221{,}89;\quad d = 3{,}231^{(15)};\quad t_{пл} = 9{,}421°\,C;\quad t_{кип} = 104{,}48°\,C.$$

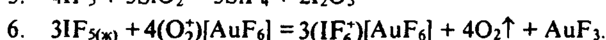

1. $2IF_5 = I_2 + 5F_2$ (выше 400° C).

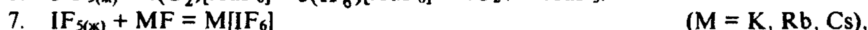

2. $IF_5 + 3H_2O = 5HF + HIO_3$.


3. $IF_5 + 6NaOH$ (разб.) $= 5NaF + NaIO_3 + 3H_2O$.

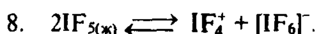

4. $IF_5 + F_2 = IF_7$ (270—300° C).


5. $4IF_5 + 5SiO_2 = 5SiF_4 + 2I_2O_5$ (150—175° C).


6. $3IF_{5(ж)} + 4(O_2^+)[AuF_6] = 3(IF_6^+)[AuF_6] + 4O_2\uparrow + AuF_3$.


7. $IF_{5(ж)} + MF = M[IF_6]$ (M = K, Rb, Cs),


$IF_{5(ж)} + EF_5 = (IF_4^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).


8. $2IF_{5(ж)} \rightleftarrows IF_4^+ + [IF_6]^-$.

531. IF_7 — ГЕПТАФТОРИД ИОДА

Бесцветные жидкость и газ. В твердом состоянии легко сублимируется при нормальном давлении. Гидролизуется водой. Реакционноспособный; реагирует со щелочами, диоксидом кремния, фторидами неметаллов. Получение см. 519[18], 530[4].

M_r = 259,89; $d_{(ж)} = 2{,}8^{(6,4)}$; $t_{пл}$ = 6,4° С (*р*).

1. $IF_7 = IF_5 + F_2$ (350° С),
   $2IF_7 = I_2 + 7F_2$ (530° С).
2. $IF_7 + 6H_2O = H_5IO_6 + 7HF$.
3. $IF_7 + 10NaOH$ (разб.) $= Na_3H_2IO_6 + 7NaF + 4H_2O$.
4. $2IF_7 + SiO_2 = SiF_4 + 2IOF_5$ (комн.).
5. $IF_{7(ж)} + EF_5 = (IF_6^+)[EF_6]$ (E = As, Sb).

532. ICl — МОНОХЛОРИД ИОДА

Темно-красный, низкоплавкий, при кипении разлагается. Имеет ионное строение $I^+[ICl_2]^-$. Реагирует с водой, концентрированными кислотами, щелочами, хлоридами щелочиых металлов. Получение см. 519[3, 9], 533[1].

M_r = 162,36; d = 3,1822; $t_{пл}$ = 27,19° С; $t_{кип}$ = 97,4° С (разл.).

1. $2ICl = I_2 + Cl_2$ (выше 97,4° С).
2. $ICl + H_2O$ (хол.) $= HCl + HIO$,
   $5ICl + 3H_2O$ (гор.) $= 5HCl + HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $ICl + HCl$ (конц.) $= H[ICl_2]$.
4. $ICl + 2H_2SO_4$ (конц.) $= HIO_3 + HCl + 2SO_2 + H_2O$ (кип.).
5. $3ICl + 6NaOH$ (разб.) $= 3NaCl + 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.
6. $ICl_{(ж)} + MCl = M[ICl_2]$ (M = K, Rb, Cs).
7. $12ICl_{(ж)} \rightleftarrows 3I_3Cl_2^+$ {точиее, $[I(ICl)_2]^+$} $+ 3[ICl_2]^-$,
   $6ICl_{(ж)} \rightleftarrows I_2Cl_6 + 2I_2$.

533. I_2Cl_6 — ГЕКСАХЛОРИД ДИИОДА

Оранжево-желтый, летучий, при кипении разлагается. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с водой, щелочами, хлоридами щелочных металлов. Сильный окислитель. Получение см. 519[9], 532[7].

M_r = 466,53; d = 3,203; $t_{пл}$ = 101° С (*р*); $t_{кип}$ = 64° С (разл.).

1. $I_2Cl_6 = 2ICl + 2Cl_2$ (64—77° С).
2. $I_2Cl_6 + 3H_2O$ (хол.) $= 4HCl + H[ICl_2] + HIO_3$ (в разб. HCl),
   $5I_2Cl_6 + 18H_2O$ (гор.) $= 30HCl + 6HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $I_2Cl_6 + 2HCl$ (конц.) $+ 8H_2O = 2\{H[ICl_4]\cdot 4H_2O\}\downarrow$ (0° С).
4. $3I_2Cl_6 + 24NaOH$ (конц., гор.) $= 18NaCl + 2NaI + 4NaIO_3 + 12H_2O$.
5. $3I_2Cl_6 + 4S + 16H_2O = 4H_2SO_4 + 6HI + 18HCl$.
6. $I_2Cl_{6(ж)} + 2MCl = 2M[ICl_4]$ (M = Na, K).
7. $I_2Cl_{6(ж)} \rightleftarrows ICl_2^+ + [ICl_4]^-$.

534. IBr — МОНОБРОМИД ИОДА

Черно-коричневый, частично разлагается при плавлении (степень распада составляет ≈8%), выше температуры кипения разлагается полностью. Реагиру-

ет с водой, концентрированными кислотами, щелочами, бромидами щелочных металлов. Получение см. 519^9.

$M_r = 206,81$; $d = 4,416$; $t_{пл} = 40,5°$ С; $t_{кип} = 116°$ С (разл.).

1. $2IBr_{(ж)} \rightleftarrows I_{2(т)} + Br_{2(ж)}$ (выше 40,5° С),
   $2IBr_{(г)} = I_{2(ж)} + Br_{2(г)}$ (выше 116° С).
2. $IBr + H_2O$ (хол.) = $HBr + HIO$,
   $5IBr + 3H_2O$ (гор.) = $5HBr + HIO_3 + 2I_2\downarrow$.
3. $2IBr + 5H_2SO_4$ (конц.) = $2HIO_3 + Br_2 + 5SO_2 + 4H_2O$ (кип.).
4. $3IBr + 6NaOH$ (разб.) = $3NaBr + 2NaI + NaIO_3 + 3H_2O$.
5. $IBr_{(ж)} + MBr = M[IBr_2]$ (M = K, Cs).
6. $3IBr_{(ж)} \rightleftarrows I_2Br^+$ [точнее, $I(IBr)^+$] + $[IBr_2]^-$.

535. I_3N — НИТРИД ТРИИОДА

Йодистый азот. Красно-коричневый (в виде аддукта с аммиаком), разлагается со взрывом. Не растворяется в этаноле. Полностью разлагается горячей водой, кислотами-окислителями, щелочами. Получение см. 519^6.

$M_r = 394,72$.

1. $I_3N \cdot nNH_3\downarrow + nH_2O \rightleftarrows I_3N$ (насыщ.) + $n(NH_3 \cdot H_2O)$ [комн.],
   $2(I_3N \cdot nNH_3) = 3I_2 + N_2 + nNH_3$ (выше 20° С или при трении).
2. $5I_3N + 9H_2O$ (гор.) = $3NH_4IO_3 + 6I_2\downarrow + 2NH_3\uparrow$.
3. $2I_3N + 13H_2SO_4$ (конц.) = $6HIO_3 + (NH_4)_2SO_4 + 12SO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $I_3N + 3NaOH$ (разб.) + $H_2O = NH_3 \cdot H_2O + 2NaI + NaIO_3$.

536. At — АСТАТ

Галоген. Серый с металлическим блеском, летучий. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{210}At (период полураспада 8,1 ч). Не растворяется в воде и не реагирует с ней. Растворяется в тетрахлориде углерода. Реагирует с кислотами-окислителями, типичными восстановителями и окислителями. Получение — бомбардировка висмута α-частицами или тория протонами на ядерном ускорителе.

$M_r = 209,987$; $t_{пл} = 244°$ С; $t_{кип} = 309°$ С.

1. $At + H^0$ (Zn, конц. HCl) = $HAt\uparrow$,
   $2At + 2H_2O + SO_2 = 2HAt + H_2SO_4$.
2. $2At + 3NaOH + Na[Sn(OH)_3] = 2NaAt + Na_2[Sn(OH)_6]$,
   $NaAt + 2AgNO_3 + NaI = \{AgI + AgAt\}\downarrow + 2NaNO_3$.
   соосаждение
3. $2At + Br_{2(ж)} = 2AtBr_{(т)}$,
   $2At + I_2 = 2AtI$ (до 200° С),
   $2At + 2CsI + I_2 = 2Cs[AtI_2]$ (выше 150° С).

4. $3At + HNO_3$ (разб.) $+ H_2O = 3HAtO + NO\uparrow$,
$6At + 4H_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 = 6HAtO + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O + K_2SO_4$,
$HAtO + NaOH$ (разб.) $= NaAtO + H_2O$.

5. $2At + E_{2(р)} + 2H_2O = 2HAtO$ (или $AtOH$) $+ 2HE$ (E = Cl, Br; примесь $AtCl_3$),
$2AtOH + 2TlOH + 2H_2S$ (насыщ.) $= \{Tl_2S + At_2S\}\downarrow + 4H_2O$,
соосаждение
$2AtCl_3 + 2BiCl_3 + 6H_2S$ (насыщ.) $= \{Bi_2S_3 + At_2S_3\}\downarrow + 12\ HCl$ (в конц. HCl).
соосаждение

6. $2At + 5NaClO + H_2O = 2HAtO_3 + 5NaCl$,
$2At + 5K_2S_2O_6(O_2) + 6H_2O = 2HAtO_3 + 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4$ (кип.),
$HAtO_3 + 2AgNO_3 + KIO_3 = \{AgIO_3 + AgAtO_3\}\downarrow + KNO_3 + HNO_3$.
соосаждение

7. $2At + 8H_2O + 7XeF_2 = 2HAtO_4 + 7Xe\uparrow + 14HF$,
$HAtO_4 + NaIO_4 + 2KOH = \{KIO_4 + KAtO_4\}\downarrow + NaOH + H_2O$.
соосаждение

8. $2At_{(г)} \rightleftarrows At_{2(ж)} \rightleftarrows At_{2(г)}$.

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIA-ГРУППЫ

537. He — ГЕЛИЙ

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный, трудносжижаемый, затвердевает только под избыточным давлением. В природе находится в виде изотопа ^4He (с примесью изотопа ^3He). Содержание He в воздухе $5 \cdot 10^{-4}$% (об.). Обладает сильной способностью проникать через стекло и металлическую фольгу. Плохо растворяется в воде, лучше — в бензоле, этаноле, толуоле. Химически инертный: не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными), не образует (в отличие от других благородных газов) клатратов с водой и органическими растворителями. Возникает при радиоактивном распаде нуклида ^{238}U. Получают из природных гелионосных горючих газов (фракционная дистилляция при глубоком охлаждении).

$$M_r = 4{,}003;\quad d_{(ж)} = 0{,}145^{(-270)};\quad \rho = 0{,}17847\ г/л\ (н.у.);$$
$$t_{пл} = -271{,}15°\ C\ (p);\quad t_{кип} = -268{,}935°\ C;\quad v_s = 0{,}978^{(0)},\ 0{,}861^{(20)}.$$

538. Ne — НЕОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный, трудносжижаемый. Содержание Ne в воздухе 0,0015% (об.). Практически не растворяется в воде, плохо растворяется в этаноле. Образует клатрат $8Ne \cdot 46H_2O$. Химически инертный, не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$$M_r = 20{,}180;\quad d_{(ж)} = 1{,}205^{(-246)};\quad \rho = 0{,}90035\ г/л\ (н.у.);$$
$$t_{пл} = -248{,}6°\ C;\quad t_{кип} = -246{,}048°\ C;\quad v_s = 1{,}23^{(0)},\ 1{,}16^{(25)},\ 0{,}98^{(74)}.$$

539. Ar — АРГОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Самый распространенный в природе элемент VIIIA-группы. Бесцветный. В природе преобладает наиболее тяжелый изотоп ^{40}Ar (с примесями ^{36}Ar, ^{38}Ar). Образуется при захвате орбитального электрона ядром нуклида ^{40}K в литосфере Земли. Содержание Ar в воздухе 0,932% (об.), 1,28% (масс.). Плохо растворяется в воде (растворимость понижается в присутствии сильных электролитов), лучше — в органических растворителях. Образует клатрат $8Ar \cdot 46H_2O$ и сольваты $Ar \cdot 4C_6H_5OH$, $Ar \cdot 2L$ (L = = HCl, HBr, H_2S). Не реагирует со всеми другими веществами (простыми и сложными). Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

$M_r = 39{,}948$; $d_{(т)} = 1{,}623^{(-190)}$; $d_{(ж)} = 1{,}401^{(-186)}$; $\rho = 1{,}7837$ г/л (н.у.);
$t_{пл} = -189{,}34°$ C; $t_{кип} = -185{,}86°$ C; $v_s = 5{,}24^{(0)}, 3{,}36^{(20)}, 1{,}81^{(80)}$.

540. Kr — КРИПТОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Содержание Kr в воздухе $1{,}1 \cdot 10^{-4}$% (об.). Очень плохо растворяется в воде, этаноле. Образует клатрат $8Kr \cdot 46H_2O$ и сольват $2{,}14Kr \cdot 12C_6H_5OH$. Химически пассивный, не реагирует с кислотами, щелочами. Обладает некоторой реакционной способностью (по сравнению с He, Ne, Ar), реагирует с атомным фтором (образуется KrF_2). Сообщено о получении неустойчивого KrF_4, $KrO_3 \cdot H_2O$ и $BaKrO_4$. Получение — фракционная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждении.

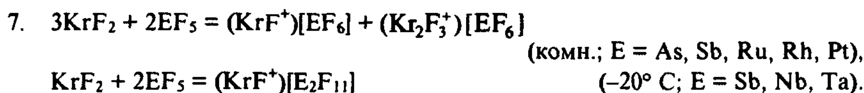
$M_r = 83{,}80$; $d_{(т)} = 3{,}100^{(-273)}$; $d_{(ж)} = 2{,}412^{(-154)}$; $\rho = 3{,}745$ г/л (н.у.);
$t_{пл} = -157{,}37°$ C; $t_{кип} = -153{,}35°$ C; $v_s = 11{,}0^{(0)}, 5{,}4^{(25)}, 4{,}67^{(50)}$.

541. KrF_2 — ДИФТОРИД КРИПТОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. При комнатной температуре — термически неустойчивый газ. Растворяется в жидких HF и BrF_5. Высокореакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель, реагирует с ксеноном. Фторирует практически все вещества, переводя их во фториды элементов в высших степенях окисления. Получение — взаимодействие криптона со фтором (–78° C, электрический разряд).

$M_r = 121{,}80$; $d = 3{,}300$; $t_{пл} = -77°$ C (?).

1. $KrF_2 \xrightarrow{\tau} Kr + 2F^0$ (–40° C),
   $KrF_2 = Kr + F_2$ (ко́мн.).
2. $2KrF_2 + 2H_2O = 2Kr\uparrow + 4HF + O_2\uparrow$.
3. $2KrF_2 + 4NaOH$ (разб.) $= 2Kr\uparrow + 4NaF + O_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $3KrF_2 + Xe = XeF_6 + 3Kr$ (комн.).
5. $7KrF_2 + 2Au = 2(KrF^+)[AuF_6^-] + 5Kr$.
6. $KrF_2 + ClF_3 = Kr + ClF_5$,
   $KrF_2 + ClF_5 + AsF_5 = (ClF_6^+)[AsF_6^-] + Kr$.


7. $3KrF_2 + 2EF_5 = (KrF^+)[EF_6] + (Kr_2F_3^+)[EF_6]$ (комн.; E = As, Sb, Ru, Rh, Pt),
$KrF_2 + 2EF_5 = (KrF^+)[E_2F_{11}]$ (–20° C; E = Sb, Nb, Ta).

542. Xe — КСЕНОН

Благородный (инертиый) газ, иеметалл. Бесцветный. Содержание Xe в воздухе $8 \cdot 10^{-6}$% (об.). Плохо растворяется в воде, лучше — в органических растворителях. Образует сольват $4Xe \cdot 3C_6H_5OH$. Не реагирует с кислотами, щелочами. Реакционная способность выше, чем у Kr, реагирует с сильными окислителями. Получение — фракциоиная дистилляция жидкого воздуха при глубоком охлаждеиии.

$M_r = 131{,}29$; $d_{(т)} = 2{,}700^{(-140)}$; $d_{(ж)} = 2{,}987^{(-109)}$; ρ = 5,851 г/л (н. у.);

$t_{пл} = -111{,}85$° C; $t_{кип} = -108{,}12$° C; $v_s = 24{,}2^{(0)}$, $9{,}7^{(25)}$, $7{,}12^{(80)}$.

1. $8Xe \cdot 46H_2O_{(т)}$ (клатрат) = $8Xe + 46H_2O$ (выше –3,35° C).
2. $Xe + F_2 = XeF_2$ (комн., УФ-облучение или 300—500° C, *p*).
3. $Xe + 2F_2 = XeF_4$ (400° C, *p*; примеси XeF_2, XeF_6),
   $Xe + 3F_2 = XeF_6$ (300° C, *p*, примесь XeF_4).
4. $Xe + Cl_2 = XeCl_2$ (от –230° C до комн., электрич. разряд).
5. $Xe + 3KrF_2 = XeF_6 + 3Kr$ (комн.).
6. $Xe + O_2F_2 = XeO_2F_2$ (комн.).
7. $Xe + EF_6 = (Xe^I)[EF_6]$ (комн.; E = Ru, Rh),
   $3Xe + (XeF^+)[SbF_6] + SbF_{5(ж)} = 2(Xe_2^+)[SbF_6]$.
8. $Xe + PtF_6 = (Xe^I)[PtF_6]$ (25—60° C, в атмосфере SF_6),
   $2Xe + 4PtF_6 = (Xe^{II})[PtF_6]_2 + (Xe^{II})[Pt_2F_{10}] + F_2$ (165° C).
9. $Xe + 2(O_2^+)[PtF_6] = (Xe^{II})[PtF_6]_2 + 2O_2$ (комн.).

543. XeO_3 — ТРИОКСИД КСЕНОНА

Белый, легколетучий. Устойчив при комнатной температуре, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Проявляет кислотные свойства; частично реагирует с водой, полностью — со щелочами. Окислитель; реагирует с оксидом марганца(IV), ртутью, сульфатом железа(II). Окисляется озоном. Получение см. 544[1, 2, 4, 5], 545[4], 547[2], 548[2].

$M_r = 179{,}29$; $k_s = 36^{(20)}$.

1. $2XeO_3 = 2Xe + 3O_2$ (70° C).
2. $XeO_3 + 2H_2O \rightleftarrows H_2XeO_4 + H_2O \rightleftarrows HXeO_4^- + H_3O^+$.
3. $2XeO_3 + 3MOH$ (хол.) = $MHXeO_4 + M_2XeO_4 + H_2O$ (M = Na, K, Rb, Cs).
4. $2XeO_3 + 4NaOH$ (гор.) = $Na_4XeO_6\downarrow + Xe\uparrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $XeO_3 + 3Ba(OH)_2$ (конц.) = $Ba_3XeO_6\downarrow + 3H_2O$.
6. $XeO_3 + 4MOH + O_3 = M_4XeO_6\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$ (M = Li, Na).
7. $XeO_3 + 4MOH + O_3 = M_4XeO_6 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (M = K, Rb, Cs).

8. $XeO_3 + 2MnO_2 + H_2O = 2HMnO_4 + Xe\uparrow$.
9. $XeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6Hg = 3Hg_2SO_4\downarrow + Xe\uparrow + 3H_2O$,
$XeO_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Xe\uparrow + 3H_2O$.
10. $XeO_{3(р)} + MF = M[XeO_3F]\downarrow$ (M = K, Rb, Cs).

544. XeO_4 — ТЕТРАОКСИД КСЕНОНА

Светло-желтый, летучий. При комнатной температуре — бесцветный, термически неустойчивый газ. Проявляет кислотные свойства; реагирует с водой (образуется слабокислый раствор), нейтрализуется щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 545[5].

$M_r = 195{,}29$; $t_{пл} = -35{,}8°$ C.

1. $XeO_4 \xrightarrow{\tau} Xe + 2O_2$ (до 0° С),
$2XeO_4 = 2XeO_3 + O_2$ (выше 20° С).
2. $XeO_4 + 2H_2O = H_4XeO_{6(р)}$ (0° С),
а) $H_4XeO_6 + H_2O \rightleftarrows H_3XeO_6^- + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}00$,
$H_3XeO_6^- + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_6^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}00$,
$H_2XeO_6^{2-} + H_2O \rightleftarrows HXeO_6^{3-} + H_3O$; $pK_к = 11{,}00$;
б) $H_4XeO_6 = XeO_3 + O_2 + 2H_2O$ (комн.).
3. $XeO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2H_2XeO_6$,
$XeO_4 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3HXeO_6 + H_2O$.
4. $XeO_4 + 2H_2O + HIO_3 = XeO_3 + H_5IO_6$.
5. $5XeO_4 + 3H_2O + 2MnSO_4 = 2HMnO_4 + 5XeO_3 + 2H_2SO_4$.
6. $XeO_4 + NaOH$ (разб.) $+ 2Co(OH)_2 = 2CoO(OH)\downarrow + NaHXeO_4 + H_2O$.

545. Na_4XeO_6 — ГЕКСАОКСОКСЕНОНАТ(VIII) НАТРИЯ

Белый, при умеренном нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде (сильный гидролиз по аниону). При стоянии раствора выделяется O_2. Разлагается в концентрированной серной кислоте. Сильный окислитель в кислотной среде. Получение см. 543[6].

$M_r = 319{,}24$; $\nu_s = 0{,}8^{(20)}$.

1. $Na_4XeO_6 = 2Na_2O + Xe + 2O_2$ (360° С).
2. $Na_4XeO_6 \cdot nH_2O = Na_4XeO_6 + nH_2O$ (100° С, вак., n = 6, 8).
3. Na_4XeO_6 (оч. разб.) $+ 16H_2O = 4[Na(H_2O)_4]^+ + XeO_6^{4-}$,
$XeO_6^{4-} + H_2O = HXeO_6^{3-} + OH^-$,
$HXeO_6^{3-} + H_2O \rightleftarrows H_2XeO_6^{2-} + OH^-$; $pK_о = 3{,}00$,
$2H_2XeO_{6(р)}^{2-} \xrightarrow{\tau} 2HXeO_4^- + O_2\uparrow + 2OH^-$.
4. $2Na_4XeO_6 + 8HCl$ (разб.) $= O_2\uparrow + 2XeO_3 + 8NaCl + 4H_2O$.
5. $Na_4XeO_6 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= XeO_4\uparrow + 4NaHSO_4 + 2H_2O$ (–5° С).

546. XeF_2 — ДИФТОРИД КСЕНОНА

Белый, легко возгоняется в вакууме. Умеренно растворяется в жидком HF (неэлектролит), а также в жидких BrF_3, BrF_5 и SO_2. Хорошо растворяется в холодной воде. Реакционноспособный; реагирует с горячей водой (медленно), щелочами (быстро), фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542^2, 547^4.

$$M_r = 169{,}29;\quad d = 4{,}32;\quad t_{пл} = 129{,}03°\ C;\quad k_s = 2{,}54^{(0)},\ 4{,}2^{(25)}.$$

1. $2XeF_2 = Xe + XeF_4$ (выше 100° С, вак.),
   $XeF_2 = Xe + F_2$ (600° С).
2. $2XeF_2 + 2H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4HF$.
3. $2XeF_2 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= 2Xe\uparrow + O_2\uparrow + 4NaF + 2H_2O$.
4. $XeF_2 + 2AgF = 2AgF_2 + Xe$,
   $XeF_2 + 2CoF_2 = 2CoF_3 + Xe$.
5. $XeF_2 + 2HCl_{(г)} = Cl_2 + Xe + 2HF$ (комн.),
   $XeF_2 + HBrO_3 + H_2O = HBrO_4 + 2HF + Xe\uparrow$.
6. $4XeF_2 + H_2S = 4Xe + SF_6 + 2HF$.
7. $2XeF_2 + CCl_4 = 2XeCl_2 + CF_4$ (комн., УФ-облучение),
   $2XeF_2 + 3HClO_4 = Xe(ClO_4)_2 + Xe(ClO_4)F + 3HF$ (иа холоду).
8. $2XeF_2 + SiCl_{4(ж)} = SiF_4 + 2Cl_2\uparrow + 2Xe\uparrow$.
9. $3XeF_2 + 2EF_5 = (XeF^+)[EF_6] + (Xe_2F_3^+)[EF_6]$ (E = As, Sb, V, Nb, Ta, Pt).
10. $4XeF_2 + 3CO + 2SbF_{5(ж)} = 2(Xe_2^+)[SbF_6] + 3COF_2$.

547. XeF_4 — ТЕТРАФТОРИД КСЕНОНА

Белый, гигроскопичиый, легко возгоняется в вакууме. Наиболее устойчивый фторид благородных газов. Умереино растворяется в жидком HF (неэлектролит). Реагирует с водой, щелочами, фтором. Сильный окислитель; реагирует с металлами, диоксидом кремния, водородом, иодидом калия, фторидом сурьмы(V). Получение см. 542^3, 546^1, 548^1.

$$M_r = 207{,}28;\qquad t_{пл} = 117{,}10°\ C.$$

1. $XeF_4 + H_2O$ (влага воздуха) $= XeOF_2 + 2HF$ (–80° С),
   $3XeF_4 + 2H_2O$ (влага воздуха) $= 2XeOF_4 + Xe + 4HF$ (комн.).
2. $XeF_4 + 4H_2O = Xe(OH)_4 + 4HF$ (на холоду),
   $3XeF_4 + 6H_2O = 2XeO_3 + Xe\uparrow + 12HF$ (20—40° С).
3. $2XeF_4 + 10NaOH$ (разб.) $= Xe\uparrow + Na_2H_2XeO_6 + 8NaF + 4H_2O$.
4. $XeF_4 + Xe = 2XeF_2$ (400° С).
5. $XeF_4 + 2H_2 = Xe + 4HF$ (70—130° С).
6. $XeF_4 + F_2 = XeF_6$ (300° С, *p*, кат. NiF_2).
7. $XeF_4 + 2SF_4 = Xe + 2SF_6$ (комн.).
8. $3XeF_4 + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4 + Xe$.
9. $XeF_4 + Pt = Xe\uparrow + PtF_4$ (в жидк. HF).

10. $XeF_4 + 2Hg = 2HgF_2 + Xe$,
$XeF_4 + 2Ag + 2H_2O = (Ag^{I}Ag^{III})O_2 + 4HF + Xe\uparrow$.
11. $XeF_4 + 4KI = 4KF + 2I_2\downarrow + Xe\uparrow$.
12. $2XeF_4 + 3SbF_{5(ж)} = (XeF_3^+)[SbF_6] + (XeF_3^+)[Sb_2F_{11}]$.

548. XeF_6 — ГЕКСАФТОРИД КСЕНОНА

Белый (в жидком и газообразном состояниях — светло-желтый), легко возгоняется в вакууме. Растворяется в жидких HF (слабый электролит) и BrF_5. Реакционноактивный; реагирует с водой, щелочами, диоксидом кремния, фторидами металлов и неметаллов. Сильный окислитель. Получение см. 542[3,5]; 547[6].

$M_r = 245,28$; $d = 3,41$; $t_{пл} = 49,48°$ C; $t_{кип} = 75,65°$ C (разл.).

1. $XeF_6 = XeF_4 + F_2$ (выше 76° C).
2. $XeF_6 + H_2O$ (пар) $= XeOF_4 + 2HF$ (комн., примесь XeO_2F_2),
$XeF_6 + 3H_2O$ (гор.) $= XeO_3 + 6HF$.
3. $4XeF_6 + 36NaOH$ (конц., гор.) $= 3Na_4XeO_6\downarrow + Xe\uparrow + 24NaF + 18H_2O$.
4. $XeF_6 + 3H_2 = Xe + 6HF$.
5. $XeF_6 + 3Hg = 3HgF_2 + Xe$.
6. $2XeF_{6(ж)} + SiO_2 = 2XeOF_4 + SiF_4$.
7. $XeF_{6(ж)} + 2MF = M_2[XeF_8]$
($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NO^+$; примесь $M[XeF_7]$).
8. $3XeF_6 + 2EF_5 = (XeF_5^+)[EF_6] + (Xe_2F_{11}^+)[EF_6]$
(E = P, As, Sb, V, Nb, Ta, U, Ru, Rh, Pd, Pt, Au).
9. $XeF_6 + 2HF_{(ж)} \rightleftarrows XeF_5^+ + HF_2^- + HF \rightleftarrows H_2F^+ + [XeF_7]^-$.
10. $nXeF_{6(т)} = (XeF_5^+)_n(F^-)_{n(т)} \rightleftarrows (XeF_6)_{n(ж)}$ (n = 4, 6),
$2XeF_{6(ж)} \rightleftarrows XeF_5^+ + [XeF_7]^-$.

549. $(Xe^+)[PtF_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) КСЕНОНА(I)

Красный с оранжевым оттенком, возгоняется в вакууме. При умеренном нагревании разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 542[8], 906[10].

$M_r = 440,36$.

1. $4(Xe^+)[PtF_6] = (Xe^{2+})[PtF_6]_2 + (Xe^{2+})[Pt_2F_{10}] + Xe + XeF_2$ (165° C).
2. $2(Xe^+)[PtF_6] + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow + 6HF$.
3. $2(Xe^+)[PtF_6] + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2(Xe^+)[PtF_6] + 16NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 2Xe\uparrow +$
$+ 12NaF + 2H_2O$.
5. $(Xe^+)[PtF_6] + 3H_2 = Pt + 6HF + Xe$ (комн.).

550. Rn — РАДОН

Благородный (инертный) газ, неметалл. Бесцветный. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{222}Rn (период полураспада 3,824 дня). Плохо растворяется в воде, хорошо — в органических растворителях. Образует клатрат $8Rn \cdot 46H_2O$. Реакционная способность выше, чем у ксенона, химические свойства изучены мало из-за высокой радиоактивности (вызывает разогревание реакционной смеси и разложение продуктов реакций). Окисляется при действии сильных окислителей; реагирует со фтором (продукт — твердая смесь фторидов RnF_n, $n \geq 2$), жидкими BrF_3 и BrF_5 (предполагаемый продукт — RnF_2), твердым $(O_2^+)[SbF_6]$ при 25° C (продукт — $RnF^+[SbF_6]^-$). Возникает в природе при радиоактивном распаде нуклидов ^{232}Th, ^{235}U, ^{238}U, ^{218}At, ^{226}Ra.

$M_r = 222{,}018$; $d_{(ж)} = 4{,}40^{(-62)}$; $\rho = 9{,}73$ г/л (н. у.); $t_{пл} = -71{,}0$° C;

$t_{кип} = -61{,}9$° C; $\nu_s = 51{,}0^{(0)}, 22{,}4^{(25)}, 13{,}0^{(50)}$.

ЧАСТЬ III

ХИМИЯ *d*- и *f*-ЭЛЕМЕНТОВ

ЭЛЕМЕНТЫ IБ-ГРУППЫ

МЕДЬ

551. Cu — МЕДЬ

Красный мягкий ковкий металл. Не изменяется на воздухе в отсутствие влаги и CO_2, при нагревании тускнеет (образование оксидной пленки). Слабый восстаиовитель (благородный металл); не реагирует с водой, разбавленной хлороводородной кислотой. Переводится в раствор кислотами-неокислителями или гидратом аммиака в присутствии O_2, цианидом калия. Окисляется концентрированными серной и азотиой кислотами, «царской водкой», кислородом, галогенами, халькогенами, оксидами неметаллов. Реагирует при нагреваиии с галогеиоводородами. Получение см. 553[7], 557[11], 559[13], 561[7, 11].

M_r = 63,546; d = 8,920; $t_{пл}$ = 1084,5° С; $t_{кип}$ = 2540° С.

1. $Cu + H_2SO_4$ (конц., хол.) = $CuO + SO_2 + H_2O$,
   $Cu + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ (примесь Cu_2S).
2. $2Cu + 2H_2SO_4$ (безводн.) = $Cu_2SO_4\downarrow + 2H_2O + SO_2\uparrow$ (200° С).
3. $2Cu + 2H_2SO_4$ (разб.) + O_2 (воздух) $\xrightarrow{\tau}$ $2CuSO_4 + 2H_2O$.
4. $Cu + 4HNO_3$ (конц.) = $Cu(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $3Cu + 8HNO_3$(разб.) = $3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
5. $3Cu + 2HNO_3$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) = $3CuCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (30—50° С).
6. $2Cu + 4HCl$ (разб.) + O_2 = $2CuCl_2 + 2H_2O$.
7. $2Cu + H_2O + CO_2 + O_2 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow$.
8. $2Cu + 4CH_3COOH$ (коиц.) + O_2 = $[Cu_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]$ (т.-зел. кластер).
9. $Cu \xrightarrow[-H_2O]{NH_3 \cdot H_2O\text{ (конц.)}, O_2, \tau} [Cu(NH_3)_2]OH$ (бел.) $\rightleftarrows$ $[Cu(NH_3)_4](OH)_2$ (син.).
10. $4Cu + O_2 = 2Cu_2O$ (выше 200° С, при недостатке кислорода),
    $2Cu + O_2 = 2CuO$ (400—500° С, при избытке кислорода).
11. $Cu + CuO = Cu_2O$ (1000—1200° С).
12. $Cu + Cl_2$ (влажн.) = $CuCl_2$ (комн.),
    Cu (порошок) + Br_2 = $CuBr_2$ (в эфире).
13. $2Cu + E = Cu_2E$ (300—400° С; E = S, Se).
    Cu (порошок) + S (порошок) = CuS (комн., в жидк. CS_2).
14. $2Cu + 2HCl_{(г)} = 2CuCl + H_2$ (500—600° С).

15. $2Cu$ (суспензия) + $4HBr_{(г)} = 2H[CuBr_2] + H_2\uparrow$ (в эфире),
16. $6Cu + SO_2 = Cu_2S + 2CuO$ (600—800° С).
17. $4Cu + 2NO = 2CuO + N_2$ (500—600° С).
18. $4Cu + 2NO_2 = 4CuO + N_2$ (500—600° С),
$Cu + 2N_2O_4 = Cu(NO_3)_2 + 2NO$ (80° С, в этилацетате).
19. $2Cu + 4KCN$ (конц.) $+ 2H_2O = 2K[Cu(CN)_2] + 2KOH + H_2\uparrow$.
20. $6Cu + 12HCl$ (конц.) $+ KClO_3 = 6H[CuCl_2] + KCl + 3H_2O$.

552. Cu_2O — ОКСИД МЕДИ(I)

Куприт. Темно-красный (крупные кристаллы) или желтый (мелкие кристаллы). Плавится без разложения, при прокаливании разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется O_2 воздуха. Не реагирует с водой. Разлагается кислотами, щелочами. Переводится в раствор гидратом аммиака, солями аммония. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, активными металлами. Получение см. $551^{10,11}$, 557^{13}, 560^{5}, 561^{6}.

$M_r = 143{,}09$; $d = 6{,}1$; $t_{пл} = 1240°$ С.

1. $2Cu_2O = 4Cu + O_2$ (1800° С).
2. $Cu_2O_{(т)} + H_2O \rightleftarrows 2Cu^+_{(р)} + 2OH^-$; $рПР^{25} = 14{,}92$.
3. $2Cu_2O + 4H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4Cu(OH)_2\downarrow$.
4. $Cu_2O + 2HE$ (разб.) $= 2CuE\downarrow + H_2O$ (E = Cl, Br, I),
$Cu_2O + 4HCl$ (конц.) $= 2H[CuCl_2] + H_2O$,
$2Cu_2O + 8HCl$ (разб.) $+ O_2 = 4CuCl_2 + 4H_2O$.
5. $Cu_2O + H_2SO_4$ (разб.) $= CuSO_4 + Cu\downarrow + H_2O$.
6. $Cu_2O + 6HNO_3$ (конц.) $= 2Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 3H_2O$.
7. $Cu_2O_{(т)} + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O \rightleftarrows 2Na[Cu(OH)_2]$.
8. $Cu_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2[Cu(NH_3)_2]OH + 3H_2O$.
9. $Cu_2O + 2(NH_4)_2SO_4$ (конц.) $+ 3H_2O = 2[Cu(H_2O)(NH_3)]_2SO_4 + H_2SO_4$.
10. $2Cu_2O + O_2 = 4CuO$ (500° С).
11. $Cu_2O + H_2 = 2Cu + H_2O$ (выше 250° С).
12. $Cu_2O + CO = 2Cu + CO_2$ (250—300° С).
13. $3Cu_2O + 2Al = 6Cu + Al_2O_3$ (1000° С).
14. $3Cu_2O + 2NH_{3(г)} = 2Cu_3N$ (зел.) $+ 3H_2O$ (250° С).
15. $2Cu_2O + 3S = 2Cu_2S + SO_2$ (выше 600° С).
16. $5Cu_2O + 13H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 10CuSO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 13H_2O$.

553. CuO — ОКСИД МЕДИ(II)

Тенорит. Коричнево-черный, при прокаливании разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. В прокаленном виде химически пассивный. Не реагирует с водой, разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства (преобладание оснóвных свойств); реагирует с разбавленными кислотами, кон-

центрированными щелочами, оксидами щелочных металлов при высокой температуре. Медленно реагирует с гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, углеродом, активными металлами. Получение см. 551[10], 554[1,3], 555[1,3], 556[1].

$M_r = 79{,}55$; $d = 6{,}315$; $t_{пл} = 1148°$ С (*p*).

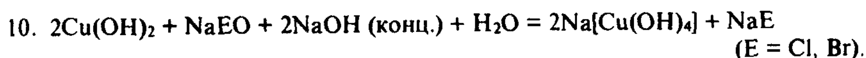
1. $4CuO = 2Cu_2O + O_2$ (1026—1100° С).
2. $CuO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 20{,}32$.
3. $CuO + 2HCl$ (разб.) $= CuCl_2 + H_2O$.
4. $CuO + 2NaOH$(30—40%-й) $+ H_2O = Na_2[Cu(OH)_4]$ (кип.).
5. $CuO + Na_2O = Na_2CuO_2$ (800—1000° С).
6. $CuO + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\xrightarrow{\tau}$ $[Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$.
7. $CuO + H_2 = Cu + H_2O$ (150—250° С).
8. $CuO + CO = Cu + CO_2$ (250—450° С),
   $CuO + C$ (кокс) $= Cu + CO$ (1200° С).
9. $3CuO + 2Al = 3Cu + Al_2O_3$ (1000—1100° С).
10. $3CuO + 2NH_{3(г)} = 3Cu + N_2 + 3H_2O$ (500—550° С).

554. $Cu(OH)_2$ — ГИДРОКСИД МЕДИ(II)

Ярко-голубой кристаллический или светло-голубой аморфный (осажденный из водного раствора). Термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Проявляет амфотерные свойства (преобладание оснóвных свойств); реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 556[4,5], 557[4,5], 559[6], 563[4].

$M_r = 97{,}56$; $d = 3{,}368$ (аморфн.); $pПР^{25} = 19{,}25$.

1. $Cu(OH)_2$ (суспензия) $= CuO + H_2O$ (40—80° С),
   $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$ (200° С).
2. $Cu(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CuCl_2 + 2H_2O$.
3. $Cu(OH)_2$ (влажн.) $\xrightarrow{NaOH\ (40—50\%-й)}$ $Cu(OH)_2$ (коллоид),
   $Na_2[Cu(OH)_4]$ (фиол.),
   $Na_2[Cu(OH)_4]_{(р)} = CuO\downarrow + H_2O + 2NaOH$ (кип.),
   $Na_2[Cu(OH)_4]_{(т)} = Na_2CuO_2 + 2H_2O$ (выше 200° С).
4. $Cu(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
5. $2Cu(OH)_2$ (суспензия) $+ CO_2 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.
6. $Cu(OH)_2$ (суспензия) $+ H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + 2H_2O$.
7. $2Cu(OH)_2 + 2(NH_2OH \cdot H_2O) = Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.),
   $4Cu(OH)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = 2Cu_2O\downarrow + N_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.).
8. $2Cu(OH)_2 + NaAsO_2$ (конц., гор.) $+ 2NaOH = Cu_2O\downarrow + Na_3AsO_4 + 3H_2O$.
9. $2Cu(OH)_2 + K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH = Cu_2O_3\downarrow + 2K_2SO_4 + 3H_2O$.


10. $2Cu(OH)_2 + NaEO + 2NaOH$ (конц.) $+ H_2O = 2Na[Cu(OH)_4] + NaE$ (E = Cl, Br).

555. $Cu_2CO_3(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-КАРБОНАТ ДИМЕДИ

Светло-зеленый, при слабом нагревании разлагается без плавления. При осаждении из раствора имеет переменный состав $(1—2)CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$ (минерал малахит). Не растворяется в холодной воде, разлагается кипящей водой, кислотами; реагирует с цианидом калия, солями аммония. Переводится в среднюю соль действием CO_2 под избыточным давлением. Получение см. 551^7, 554^5, 557^9.

$M_r = 221,11$; $d = 4,05$.

1. $Cu_2CO_3(OH)_2 = 2CuO + CO_2 + H_2O$ (180—200° С).
2. $Cu_2CO_3(OH)_{2(т)} + 8H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows 2[Cu(H_2O)_4]^{2+} + CO_3^{2-} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 33,11$.
3. $Cu_2CO_3(OH)_2$ (суспензия) $= 2CuO\downarrow + CO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
4. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4HCl$ (разб.) $= 2CuCl_2 + CO_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4NH_4Cl$ (конц.) $= 2CuCl_{22} + CO_2\uparrow + 3H_2O + 4NH_3\uparrow$ (кип.).
6. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]CO_3 + [Cu(NH_3)_4](OH)_2 + 8H_2O$.
7. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 8KCN$ (конц.) $= 2K_2[Cu(CN)_4] + K_2CO_3 + 2KOH$.
8. $Cu_2CO_3(OH)_2 + 4CO_2 + 4KOH$ (разб.) $= 2K_2[Cu(CO_3)_2]$ (син.) $+ 3H_2O$.
9. $Cu_2CO_3(OH)_2 + CO_2 = 2CuCO_3$ (бел.) $+ H_2O$ (180° С, p).

556. $Cu(NO_3)_2$ — НИТРАТ МЕДИ(II)

Белый с зеленоватым оттенком, летучий, при слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. $551^{4,18}$.

$M_r = 187,55$; $d = 2,07$ (кр.); $t_{пл} = 226°$ С (p); $k_s = 124,7^{(20)}$, $207,7^{(80)}$.

1. $2Cu(NO_3)_2 = 2CuO + 4NO_2 + O_2$ (выше 170° С).
2. $Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (син.) $= Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ (до 100° С, вак.).
3. $Cu(NO_3)_2$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH < 7, см. 557^3).
4. $Cu(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
5. $Cu(NO_3)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NH_4NO_3$,
   $Cu(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4](NO_3)_2$ (син.) $+ 4H_2O$.
6. $3Cu(NO_3)_2 + 2Na_3PO_4 + 3H_2O = Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O\downarrow$ (син.) $+ 6NaNO_3$.

557. $CuSO_4$ — СУЛЬФАТ МЕДИ(II)

Халькокианит. Белый, весьма гигроскопичный, низкоплавкий, при сильном нагреваиии разлагается. Кристаллогидрат $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (халькантит, медный купорос) имеет строение $[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O$. Хорошо растворяется в воде

(гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом, активными металлами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 551[1], 562[2—4], 563[1].

$M_r = 159{,}61$; $d = 3{,}603$; $t_{пл} \approx 200°$ C; $k_s = 20{,}5^{(20)}$, $55{,}5^{(80)}$.

1. $2CuSO_4 = 2CuO + 2SO_2 + O_2$ (653—720° C, примесь SO_3).
2. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (гол.) $\xrightarrow[-H_2O]{111°\,C}$ $CuSO_4 \cdot 4H_2O$ (гол.) $\xrightarrow[-H_2O]{190°\,C}$ $CuSO_4 \times$ $\times\ H_2O$ (бел.) $\xrightarrow[-H_2O]{220—250°\,C}$ $CuSO_4$.
3. $CuSO_4$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Cu(H_2O)_4]^{2+} + H_2O \rightleftarrows Cu(H_2O)_3(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}34$.
4. $CuSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2$ (гель) $+ Na_2SO_4$,
   $CuSO_4$ (разб.) $+ 2NaOH_{(т)} = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CuSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= Cu(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
6. $2CuSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., гор.] $= Cu_2SO_4(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $CuSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]SO_4 + 4H_2O$.
8. $CuSO_4 + 5NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_5]SO_4$ (комн.),
   $[Cu(NH_3)_5]SO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4 + NH_3$ (90° C).
9. $2CuSO_4 + 4NaHCO_3 = Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + 3CO_2\uparrow + H_2O$ (60 °C).
10. $CuSO_4 + H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + H_2SO_4$.
11. $CuSO_4 + M = Cu\downarrow + MSO_4$ (M = Fe, Zn),
    $CuSO_{4(р)} + H_2 = Cu\downarrow + H_2SO_4$ (180° C, *p*).
12. $2CuSO_4 + 2NaE + SO_2 + 2H_2O = 2CuE\downarrow + 2H_2SO_4 + Na_2SO_4$
    ($E = Cl^-, Br^-, I^-, NCS^-$).
13. $2CuSO_4 + 2H_2O + Na_2SO_3 = Cu_2O\downarrow + Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (кип.).
14. $CuSO_4 + Cu + 2NaCl = 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4$ (70° C, в разб. HCl).
15. $CuSO_{4(р)} \xrightarrow[-K_2SO_4]{KI} [CuI_2?] \xrightarrow[-I_2]{быстро} CuI\downarrow$ (комн.).
16. $2CuSO_4$ (разб.) $+ 3H_2O + 3H(PH_2O_2) = 2CuH\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 2H_2SO_4$.
17. $4CuSO_4 + N_2H_4 \cdot H_2O + 12(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= 2[Cu(NH_3)_2]_2SO_4 + N_2\uparrow +$ $+ 13H_2O + 2(NH_4)_2SO_4$.
18. $CuSO_4 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cu(CN)_4] + K_2SO_4$.
19. $2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Cu\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$.

558. CuCl — ХЛОРИД МЕДИ(I)

Нантокит. Белый, при умеренном нагревании синеет, плавится и кипит без разложения. Не растворяется в холодной воде, разлагается кипящей водой. Реагирует с концентрированными кислотами. Переводится в раствор гидратом аммиака, цианидом калия. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 551[14], 557[12,14], 559[12].

$M_r = 99{,}00$; $d = 4{,}14$; $t_{пл} = 430°$ C; $t_{кип} = 1212°$ C.

1. $CuCl_{(т)} \rightleftarrows Cu^+_{(р)} + Cl^-$; $pПР^{25} = 6,66$,

$2Cu^+_{(р)} + 4H_2O \rightleftarrows Cu_{(т)} + [Cu(H_2O)_4]^{2+}$; $\lg K_c = 7,0$.

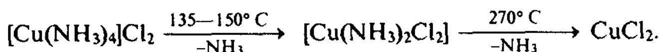
2. $2CuCl$ (суспензия) $= Cu\downarrow + CuCl_2$ (кип.).
3. $CuCl + HCl$ (конц., гор.) $= H[CuCl_2]$,
$H[CuCl_2]_{(р)} = CuCl\downarrow + HCl$ (разбавление водой).
4. $4CuCl + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4CuCl(OH)\downarrow$ (зел.) [комн.],
$4CuCl + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 4CuCl_2 + 2H_2O$ (95° C).
5. $CuCl + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= Cu(NO_3)_2 + HCl + NO_2\uparrow + H_2O$.
6. $CuCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= [Cu(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$.
7. $2CuCl + C_2H_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cu_2C_2\downarrow$ (красн.) $+ 2NH_4Cl + 2H_2O$.
8. $CuCl + HF = CuF$ (краси.) $+ HCl$ (выше 1000° C).
9. $CuCl + NaCl$ (конц.) $= Na[CuCl_2]$.
10. $CuCl_{(т)} + KCN$ (разб.) $= CuCN\downarrow + KCl$,
$CuCl + 2KCN$ (конц.) $= K[Cu(CN)_2] + KCl$.
11. $5CuCl_{(ж)} \rightleftarrows Cu_2Cl_{2(г)} + Cu_3Cl_{3(г)}$ (1212° C).

559. $CuCl_2$ — ХЛОРИД МЕДИ(II)

Эриохальцит (дигидрат). Желто-бурый, при умерениом нагревании плавится без разложеиия, при дальнейшем нагревании кипит и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Растворяется в этаноле, метаноле, эфире. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 551^5, 553^3, 554^2.

$M_r = 134,45$; $d = 3,386$; $t_{пл} = 596°$ C;
$t_{кип} = 993°$ C (разл.); $k_s = 72,7^{(20)}, 96,1^{(80)}$.

1. $2CuCl_2 = 2CuCl + Cl_2$ (выше 993° C).
2. $CuCl_2 \cdot (2 + n)H_2O$ (син.) $\xrightarrow[-H_2O]{\text{этанол}}$ $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ (зел.) $\xrightarrow[-H_2O]{110-150°}$ $CuCl_2$.
3. $CuCl_2$ (разб.) $+ 4H_2O = [Cu(H_2O)_4]^{2+}$ (гол.) $+ 2Cl^-$ (pH < 7, см. 557^3).
4. $CuCl_2$ (конц.) $+ 2H_2O = [Cu(H_2O)_2Cl_2]$,
$2[Cu(H_2O)_2Cl_2] \rightleftarrows [Cu(H_2O)_3Cl]^+ + [Cu(H_2O)Cl_3]^-$.
5. $CuCl_2 + 4HCl$ (коиц.) $+ 2H_2O = H_2[CuCl_4]$ (оранж.) $+ H_2[Cu(H_2O)_2Cl_4]$ (зел.),
$CuCl_2 \cdot 2H_2O + HCl_{(г)} + H_2O$ (влага) $= H[CuCl_3] \cdot 3H_2O$ (красн.).
6. $CuCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cu(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ [комн., примесь $CuCl(OH)$],
$CuCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= CuO\downarrow + H_2O + 2NaCl$ (кип.).
7. $CuCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= CuCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$ [примесь $Cu(OH)_2$].
8. $CuCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$ (комн.),
$CuCl_2 + 5(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cu(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + 4H_2O$ (0° C).
9. $CuCl_2 + 4NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_4]Cl_2$ (комн.),



$$[Cu(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow[-NH_3]{135-150^\circ C} [Cu(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow[-NH_3]{270^\circ C} CuCl_2.$$

10. $CuCl_2 + 6NH_{3(г)} = [Cu(NH_3)_6]Cl_2$ (0° C, в этилацетате).
11. $CuCl_2 + F_2 = CuF_2 + Cl_2$ (400° C).
12. $CuCl_2 + Cu \xrightarrow{\tau} 2CuCl\downarrow$ (в разб. HCl),
    $2CuCl_2 + Na_2SO_3 + 2NaOH$ (разб.) $= 2CuCl\downarrow + Na_2SO_4 + 2NaCl + H_2O$.
13. $3CuCl_2 + 2Al = 2AlCl_3 + 3Cu\downarrow$,
    $CuCl_2 + M = MCl_2 + Cu\downarrow$ (M = Fe, Zn).
14. $CuCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= CuS\downarrow + 2HCl$.
15. $2CuCl_2 + 3MCl$ (конц.) $= M[CuCl_3] + M_2[CuCl_4]$ ($M = K^+, Cs^+, NH_4^+$).
16. $CuCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Cu\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

560. CuI — ИОДИД МЕДИ(I)

Маршит. Белый, при нагревании темнеет, плавится без разложения. Чувствителен к свету. Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается концентрированными щелочами. Переводится в раствор действием концентрированной иодоводородной кислоты, тиосульфата натрия, иодида и цианида калия. Получение см. 552^4, 557^{12}.

$$M_r = 190,45; \quad d = 5,620; \quad t_{пл} = 605^\circ C; \quad рПР^{25} = 11,96.$$

1. $2CuI \xrightarrow{\tau} 2Cu + I_2$ (на свету).
2. $CuI + MI$ (конц.) $= M[CuI_2]$ (M = H, K).
3. $4CuI + 5H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 4CuSO_4 + 2I_2\downarrow + H_2S\uparrow + 4H_2O$.
4. $2CuI + 8HNO_3$ (конц.) $= I_2\downarrow + 2Cu(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $2CuI + 2KOH$ (конц., гор.) $= Cu_2O\downarrow + 2KI + H_2O$.
6. $CuI + 2KCN$ (конц.) $= K[Cu(CN_2)] + KI$.
7. $CuI + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Cu(SO_3S)_2] + NaI$.
8. $2CuI + 4H_2SO_4$ (конц.) $+ 2MnO_2 = 2CuSO_4 + 2MnSO_4 + I_2\downarrow + 4H_2O$
    (60––80° C).

561. Cu_2S — СУЛЬФИД МЕДИ(I)

Халькозин. Черно-синий. Имеет область гомогенности $Cu_{2-x}S$ ($0,06 \le x \le 0,20$); для нестехиометрического соединения $Cu_{1,94}S$ $t_{пл} = 1130^\circ$ C. Не растворяется в воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой, сульфидами щелочных металлов. Окисляется концентрированными кислотами-окислителями, кислородом; медленно переводится в раствор действием гидрата аммиака, цианида калия. Получение см. $551^{13,16}$, $562^{1,5}$.

$$M_r = 159,16; \quad d = 5,8; \quad рПР^{25} = 47,64.$$

1. $Cu_2S = Cu_{2-x}S + xCu$ (1000—1130° C).
2. $Cu_2S + 2H_2O = 2Cu + SO_2 + 2H_2$ (выше 600° C).

3. $Cu_2S + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $2CuSO_4 + 5SO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $Cu_2S + 8HNO_3$ (конц., хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $2Cu(NO_3)_2 + S\downarrow + 4NO_2 + 4H_2O$,
   $Cu_2S + 12HNO_3$ (конц., гор.) $= Cu(NO_3)_2 + CuSO_4 + 10NO_2\uparrow + 6H_2O$.
5. $Cu_2S + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $[Cu(NH_3)_2]_2S + 4H_2O$.
6. $8Cu_2S + 15O_2 = 6Cu_2O + 4CuSO_4 + 4SO_2$ (500—600° C),
   $2Cu_2S + 3O_2 = 2Cu_2O + 2SO_2$ (1200—1300° C).
7. $Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$ (1200—1300° C).
8. $Cu_2S + Cl_2 = 2CuCl + S$ (300—400° C).
9. $Cu_2S + CuCl_2$(разб.) $= 2CuCl\downarrow + CuS\downarrow$ (кип.).
10. $Cu_2S + 2Fe_2(SO_4)_{3(р)} = 2CuSO_4 + 4FeSO_4 + S\downarrow$ (80° C).
11. $Cu_2S + 2FeS + S = 2(Fe^{III}Cu^{I})S_2$ (800—1000° C),
    $2(FeCu)S_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$ (1000° C).
12. $Cu_2S + 4KCN$ (конц.) $= 2K[Cu(CN)_2] + K_2S$.

562. CuS — СУЛЬФИД МЕДИ(II)

Ковеллин. Черный, при слабом нагревании плавится и разлагается. Во влажном состоянии медленно окисляется O_2 воздуха. Не растворяется в воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака, сульфидами щелочных металлов. Разлагается в концентрированных кислотах-окислителях, реагирует с цианидом калия. Восстанавливается водородом. Получение см. 551^{13}, 557^{10}, 559^{14}.

$M_r = 95{,}61$; $d = 4{,}68$; $t_{пл} = 200°$ C (разл.); $рПР^{25} = 35{,}85$.

1. $2CuS = Cu_2S + S$ (200—450° C).
2. $CuS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= CuSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (примесь S).
3. $CuS + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= CuSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
4. CuS (влажн.) $+ 2O_2$ $\xrightarrow{\tau}$ $CuSO_4$,
   $2CuS + 3O_2 = 2CuO + 2SO_2$ (300—500° C, примесь $CuSO_4$).
5. $2CuS + H_2 = Cu_2S + H_2S$ (600—700° C).
6. $CuS + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cu(CN)_4] + K_2S$.
7. $CuS + Cl_2 = CuCl_2 + S$ (300—400° C),
   $CuS + 2FeCl_{3(р)} = CuCl_2 + 2FeCl_2 + S\downarrow$ (кип.).

563. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ — СУЛЬФАТ ТЕТРААММИНМЕДИ(II)

Синий (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в малом количестве воды, в разбавленном растворе устойчив только в присутствии гидрата аммиака. Разлагается горячей водой, кислотами. Восстанавливается гидразином. Получение см. $557^{7,8}$.

$M_r = 227{,}73$; $d = 1{,}81$ (кр.); $k_s = 16{,}9^{(22)}$.

1. $[Cu(NH_3)_4]SO_4 \cdot H_2O = CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$ (280—300° C).

2. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ (разб.) + $2H_2O$ = $[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ + SO_4^{2-} (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),

$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ + $NH_3 \cdot H_2O \rightleftarrows$ $Cu(H_2O)\,(NH_3)_5]^{2+}$ + $2H_2O$ (на холоду),

$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$ + $2H_2O$ = $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ + $4NH_3\uparrow$ (80—100° С).

3. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ + $2H_2SO_4$ (разб). = $CuSO_4$ + $2(NH_4)_2SO_4$.
4. $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ + 2NaOH(20%-й, гор.) = $Cu(OH)_2\downarrow$ + Na_2SO_4 + $4NH_3\uparrow$.
5. $4[Cu(NH_3)_4]SO_4$ + $N_2H_4 \cdot H_2O$ + $3H_2O$ = $2[Cu(NH_3)_2]_2SO_4$ + $N_2\uparrow$ + + $2(NH_4)_2SO_4$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$.

СЕРЕБРО

564. Ag — СЕРЕБРО

Белый тяжелый пластичный металл. Малоактивный (благородный металл); не реагирует с кислородом, водой, разбавленными хлороводородной и серной кислотами. Слабый восстановитель; реагирует с кислотами-окислителями. Со ртутью образует амальгаму. Чернеет в присутствии влажного H_2S. Встречается в природе в самородном виде. Получение см. $566^{1,15}$, $568^{1,2,9-11}$, $571^{2,3}$, 573^{5}, $574^{1,5}$.

M_r = 107,868; d = 10,494; $t_{пл}$ = 961,93° С; $t_{кип}$ = 2170° С.

1. $Ag + 2HCl_{(г)} \rightleftarrows 2AgCl + H_2$ (200° С).
2. $2Ag + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $Ag_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Ag + 4HNO_3$ (разб.) = $3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Ag + H_2S$ (влажный) = $Ag_2S + H_2$,
   $4Ag + 2H_2S + O_2$ (воздух) = $2Ag_2S + 2H_2O$,
5. $4Ag + 2SO_2 + 2O_2 = 2Ag_2SO_4$ (выше 450° С).
6. $2Ag + 2O_3 = (Ag^{I}Ag^{III})O_2$ (черн.) + $2O_2$ (комн.).
7. $Ag + F_2 = AgF_2$ (син.) [выше 300° С],
   $Ag + AgF$ (насыщ.) = $Ag_2F(e^-)$ [50—90° С],
   $2Ag + 2HF$ (конц.) + $H_2O_2 = 2AgF + 2H_2O$ (60—80° С).
8. $2Ag + E_2 = 2AgE$ (E = Cl, Br, I; 150—200° С),
   $2Ag + E = Ag_2E$ (выше 200° С; E = S, Se, Te).
9. $4Ag + 8KCN + 2H_2O + O_2 = 4K[Ag(CN)_2] + 4KOH$ (комн.),
   $2Ag + 4KCN$ (конц.) + $H_2O_2 = 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$.

565. Ag_2O — ОКСИД СЕРЕБРА(I)

Темно-коричневый, при нагревании разлагается. Реагирует с водой, образует слабощелочной раствор. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с разбавлеными кислотами, концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Суспензия в воде поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 566^{3}, 570^{6}.

$M_r = 231{,}74; \qquad d = 7{,}14.$

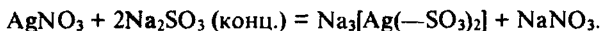
1. $2Ag_2O = 4Ag + O_2$ (160—300° C).
2. $Ag_2O\downarrow + H_2O \rightleftarrows 2AgOH$ (насыщ.) $= 2Ag^+ + 2OH^-$; $pПР^{25} = 7{,}70$.
3. $Ag_2O + 2HCl$ (разб.) $= 2AgCl\downarrow + H_2O$,
   $Ag_2O + 2HNO_3$ (разб.) $= 2AgNO_3 + H_2O$.
4. $Ag_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2[Ag(NH_3)_2]OH + 3H_2O$.
5. $Ag_2O + H_2O + 4KCN = 2K[Ag(CN)_2] + 2KOH$.
6. Ag_2O (суспензия) $+ CO_2 = Ag_2CO_3\downarrow$.
7. $Ag_2O + H_2 = 2Ag + H_2O$ (150° C),
   $Ag_2O + H_2O_2$ (конц.) $= 2Ag\downarrow + H_2O + O_2\uparrow$.
8. $Ag_2O + H_2O + 4KNCS$ (конц.) $= 2K[Ag(—SCN)_2] + 2KOH$.

566. $AgNO_3$ — НИТРАТ СЕРЕБРА(I)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиза нет). Кристаллогидратов не образует. Растворяется в этаноле, метаноле, эфире, пиридине, ацетонитриле. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. С альдегидами в водном растворе аммиака образует «серебряное зеркало». Получение см. 564^3, 565^3, 571^1.

$M_r = 169{,}87; \quad d = 4{,}35; \quad t_{пл} = 209{,}7°\ C; \quad k_s = 227{,}9^{(20)}, 635{,}3^{(80)}.$

1. $2AgNO_3 = 2Ag + 2NO_2 + O_2$ (300—500° C).
2. $AgNO_3$ (разб.) $= Ag^+ + NO_3^-$ (pH 7).
3. $2AgNO_3 + 2KOH$ (разб.) $= Ag_2O\downarrow + H_2O + 2KNO_3$,
   $AgNO_3 + KOH = AgOH\downarrow + KNO_3\downarrow$ (в этаноле, –50° C).
4. $AgNO_3 + KE$ (разб.) $= AgE\downarrow + KNO_3$ (E = Cl, Br, I),
   $4AgNO_3 + 2Cl_2 = 4AgCl\downarrow + 2N_2O_5 + O_2\uparrow$ (0° C, в жидк. CCl_4).
5. $2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3$.
6. $2AgNO_3 + Na_2CO_3$ (разб.) $= Ag_2CO_3\downarrow + 2NaNO_3$,
   $2AgNO_3 + Na_2SO_4$ (конц.) $= Ag_2SO_4\downarrow + 2NaNO_3$,
   $3AgNO_3 + Na_3PO_4 = Ag_3PO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $2AgNO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Ag_2O\downarrow + 2NH_4NO_3 + H_2O$,
   $AgNO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]NO_3 + 2H_2O$.
8. $2AgNO_3 + Na_2SO_3S$ (разб.) $= Ag_2SO_3S\downarrow + 2NaNO_3$,
   $AgNO_3 + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaNO_3$.
9. $AgNO_3 + KCN$ (разб.) $= AgCN\downarrow + KNO_3$,
   $AgNO_3 + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KNO_3$.
10. $AgNO_3 + KNCS$ (разб.) $= AgNCS\downarrow + KNO_3$,
    $AgNO_3 + 2KNCS$ (конц.) $= K[Ag(—SCN)_2] + KNO_3$.
11. $2AgNO_3 + 2KNO_2$ (разб.) $= (Ag—ONO, Ag—NO_2)\downarrow + 2KNO_3$,
    $AgNO_3 + 2KNO_2$ (конц.) $= K[Ag(—NO_2)_2] + KNO_3$.
12. $2AgNO_3 + Na_2SO_3$ (разб.) $= Ag_2SO_3\downarrow + 2NaNO_3$,



$AgNO_3 + 2Na_2SO_3$ (конц.) = $Na_3[Ag(—SO_3)_2] + NaNO_3$.

13. $4AgNO_3$ (гор.) + $3H_2O + 3E = 2Ag_2E\downarrow + H_2EO_3 + 4HNO_3$ (E = Se, Te).
14. $2AgNO_3 + 4KOH = K_2S_2O_6(O_2) = (Ag^IAg^{III})O_2\downarrow + 2KNO_3 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$,
    $2AgNO_3$ (конц.) + $H_2O + 2O_3 = Ag_2O_3(?)\downarrow + 2HNO_3 + 2O_2\uparrow$.
15. $2AgNO_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) + HC(H)O = 2Ag\downarrow + NH_4(HCOO) + 2NH_4NO_3 +$
    $+ 2H_2O$.

567. AgF — ФТОРИД СЕРЕБРА(I)

Белый, плавится без разложения. Растворяется в воде (гидролиз по аниону). Разлагается концентрированными кислотами. Вступает в реакции комплексообразования. Фторирующий агент. Получение см. 564[7].

$M_r = 126{,}87$; $d = 5{,}85$; $t_{пл} = 435°$ C; $k_s = 172^{(20)}, 216^{(50)}$.

1. $AgF \cdot 2H_2O = AgF$ (насыщ.) + $2H_2O$ (выше 30° C).
2. AgF (разб.) = $Ag^+ + F^-$, $F^- + H_2O \rightleftarrows HF + OH^-$; $pK_o = 10{,}82$.
3. $2AgF + H_2SO_4$ (конц.) = $Ag_2SO_4\downarrow + 2HF\uparrow$ (кип.).
4. $2AgF + 2KOH$ (разб.) = $2KF + Ag_2O\downarrow + H_2O$.
5. $AgF + NH_3 \cdot H_2O = [Ag(NH_3)F]\downarrow + H_2O$.
6. $AgF + F_2 + KF = K[AgF_4]$ (желт.) [100—150° C],
   $2AgF + F_2 + 4KF = 2K_2[AgF_4]$ (кор.) [выше 200° C].

568. AgCl — ХЛОРИД СЕРЕБРА(I)

Хлораргирит. Белый, пластичный, плавится (расплав — желто-коричневый) и кипит без разложения. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не разлагается сильными кислотами. Реагирует с концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564[8], 566[4].

$M_r = 143{,}32$; $d = 5{,}56$; $t_{пл} = 455°$ C; $t_{кип} = 1550°$ C; $pПР^{25} = 9{,}74$.

1. $2AgCl = 2Ag + Cl_2$ (комн., на свету).
2. $4AgCl + 4KOH = 4KCl + 4Ag + O_2 + 2H_2O$ (выше 450° C).
3. $2AgCl + (NH_4)_2CO_3$ (конц., гор.) + $H_2O = 2[Ag(H_2O)(NH_3)]Cl + CO_2\uparrow$.
4. $AgCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ag(NH_3)_2Cl + 2H_2O$.
5. $AgCl + 2Na_2SO_3S$ (конц.) = $Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaCl$.
6. $AgCl + 2KCN$ (конц.) = $K[Ag(CN)_2] + KCl$,
   $2AgCl + 5KNCS$ (конц.) = $K[Ag(—SCN)_2] + K_3[Ag(—SCN)_4] + KCl$.
7. $2AgCl + 2F_2 = 2AgF_2 + Cl_2$ (комн.).
8. $2AgCl + Na_2S$ (конц.) = $Ag_2S\downarrow + 2NaCl$.
9. $4AgCl + 2Na_2CO_3 = 4Ag + 4NaCl + 2CO_2 + O_2$ (850—900° C).
10. $4AgCl + 2BaO = 2BaCl_2 + 4Ag + O_2$ (выше 324° C).
11. $2AgCl + H_2O_2 + 2KOH$ (разб.) = $2KCl + 2Ag\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O$.

569. $AgBr$ — БРОМИД СЕРЕБРА(I)

Бромаргирит. Светло-желтый; плавится без разложения, в жидком состоянии неустойчив. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564^8, 566^4, 572^6.

$M_r = 187{,}77$; $d = 6{,}47$; $t_{пл} = 432°$ C; $рПР^{25} = 12{,}30$.

1. $2AgBr_{(т)} = 2Ag_{(т)} + Br_{2(ж)}$ (комн., на свету),
   $2AgBr_{(ж)} = 2Ag_{(т)} + Br_{2(г)}$ (700° C).
2. $2AgBr + H_2SO_4$ (конц.) $= Ag_2SO_4\downarrow + 2HBr\uparrow$ (кип.).
3. $AgBr + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]Br + 2H_2O$.
4. $AgBr + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaBr$.
5. $AgBr + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KBr$.

570. AgI — ИОДИД СЕРЕБРА(I)

Иодаргирит. Желтый, плавится с разложением. Не растворяется в воде, хорошо растворяется в жидком аммиаке. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами и щелочами. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 564^8, 566^4, 573^3.

$M_r = 234{,}77$; $d = 5{,}67$; $t_{пл} = 554°$ C (разл.); $рПР^{25} = 15{,}64$.

1. $2AgI_{(т)} = 2Ag_{(т)} + I_{2(т)}$ (комн., на свету),
   $2AgI_{(ж)} = 2Ag_{(т)} + I_{2(г)}$ (выше 554° C).
2. $AgI + nNH_{3(ж)} = [Ag(NH_3)_n]I$ (–40° C, $n > 3$).
3. $AgI + 2Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Ag(SO_3S)_2] + NaI$.
4. $AgI + 2KCN$ (конц.) $= K[Ag(CN)_2] + KI$.
5. $AgI + (n—1)KI$ (конц.) $= K_{n-1}[AgI_n]$ ($n = 2 \div 4$).
6. $2AgI + KOH = Ag_2O + KI + HI$ (выше 150° C).

571. Ag_2S — СУЛЬФИД СЕРЕБРА(I)

Аргентит. Серо-черный, плавится без разложения. Наименее растворимая в воде соль серебра(I). Не реагирует с кислотами на холоду. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами при нагревании. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. $564^{5,8}$, 566^5, 568^8, 574^4.

$M_r = 247{,}80$; $d = 7{,}23$; $t_{пл} = 845°$ C; $рПР^{25} = 49{,}14$.

1. $Ag_2S + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2AgNO_3 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
2. $Ag_2S + O_2 = 2Ag + SO_2$ (500—600° C).
3. $Ag_2S + 2H^0$ (Al, конц. NaOH) $+ OH^- = 2Ag\downarrow + H_2O + HS^-$.
4. $Ag_2S_{(т)} + 4KCN$ (конц.) $\rightleftarrows 2K[Ag(CN)_2] + K_2S$,
   $2Ag_2S + 8KCN$ (конц.) $+ 2O_2 + H_2O = 4K[Ag(CN)_2] + K_2SO_3S + 2KOH$.

572. $AgNCS$ — ТИОЦИАНАТ СЕРЕБРА(I)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами. Переводится в раствор за счет комплексообразования. Получение см. 566[10].

$M_r = 165,95$; $pПР^{25} = 11,80$.

1. $2AgNCS = 2Ag + N_2 + 2C$ (графит) $+ 2S$ (выше 170° С).
2. $2AgNCS + 3H_2SO_4$ (конц.) $+ 2H_2O = 2CSO + 2NH_4HSO_4 + Ag_2SO_4\downarrow$.
3. $2AgNCS_{(т)} + 2KOH$ (конц.) $\rightleftarrows 2KNCS + Ag_2O\downarrow + H_2O$.
4. $AgNCS + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ag(NH_3)_2]NCS + 2H_2O$.
5. $2AgNCS + 4KNCS$ (конц.) $= K[Ag(—SCN)_2] + K_3[Ag(—SCN)_4]$.
6. $2AgNCS + Br_2$(хол.) $= 2AgBr\downarrow + (—SCN)_2$ (в жидк. CS_2).

573. $[Ag(NH_3)_2]OH$ — ГИДРОКСИД ДИАММИНСЕРЕБРА(I)

В свободном виде не выделен. Бесцветен в растворе, устойчив при избытке гидрата аммиака. Нейтрализуется и разлагается кислотами. С альдегидами образует «серебряное зеркало». Получение см. 565[4].

$M_r = 158,94$.

1. $[Ag(NH_3)_2]OH$ (разб.) $= [Ag(NH_3)_2]^+ + OH^-$,
   $[Ag(NH_3)_2]^+ + 2H_2O \rightleftarrows [Ag(H_2O)(NH_3)]^+ + NH_3 \cdot H_2O$; $pK_н = 3,84$.
2. $[Ag(NH_3)_2]OH + 3HCl$ (разб.) $= AgCl\downarrow + 2NH_4Cl + H_2O$,
   $[Ag(NH_3)_2]OH + 3HNO_3$ (разб.) $= AgNO_3 + 2NH_4NO_3 + H_2O$.
3. $[Ag(NH_3)_2]OH + KI$ (разб.) $+ 2H_2O = AgI\downarrow + KOH + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.
4. $3[Ag(NH_3)_2]OH$ (конц.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} Ag_3N\downarrow + 5(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $2[Ag(NH_3)_2]OH + HC(H)O + 2H_2O = 2Ag\downarrow + NH_4(HCOO) + 3(NH_3 \cdot H_2O)$.

574. $K[Ag(CN)_2]$ — ДИЦИАНОАРГЕНТАТ(I) КАЛИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, реагирует с сульфидами щелочных металлов. Восстанавливается цинком. Получение см. 564[9], 568[6].

$M_r = 199,00$; $d = 2,36$; $k_s = 25^{(20)}, 100^{(80)}$.

1. $2K[Ag(CN)_2] = 2KCN + 2Ag + C_2N_2$ (250—420° С).
2. $K[Ag(CN)_2]$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Ag(CN)_2]^-$.
3. $2K[Ag(CN)_2] + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Ag_2SO_4\downarrow + K_2SO_4 + 4HCN\uparrow$,
   $K[Ag(CN)_2] + 2HNO_3$ (конц., гор.) $= AgNO_3 + KNO_3 + 2HCN\uparrow$.
4. $2K[Ag(CN)_2] + K_2S$ (конц.) $= Ag_2S\downarrow + 4KCN$.
5. $2K[Ag(CN)_2]_{(р)} + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Ag\downarrow$.

ЗОЛОТО

575. Au — ЗОЛОТО

Желтый металл, более мягкий, чем медь и серебро; ковкий, тяжелый, высокоплавкий. Устойчив в сухом и влажном воздухе. В особых условиях образуется коллоидное золото. Благородный металл; не реагирует с водой, кислотами-неокислителями, концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, азотом, углеродом, серой. В растворе простых катионов не образует. Переводится в раствор действием «царской водки», смесями галогенов и галогеноводородных кислот, кислородом в присутствии цианидов щелочных металлов. При нагревании реагирует с галогенами, селеновой кислотой. Окисляется нитратом натрия при сплавлении, дифторидом криптона. Со ртутью образует амальгаму. В природе встречается в самородном виде. Получение см. $576^{1,5}$, 579^{5}, $580^{6,10}$.

$M_r = 196{,}967$; $d = 19{,}29$; $t_{пл} = 1064{,}43°$ C; $t_{кип} = 2947°$ C.

1. $Au + HNO_3$(конц.) + $4HCl$ (конц.) = $H[AuCl_4] + NO\uparrow + 2H_2O$.
2. $2Au + 6H_2SeO_{4(ж)} = Au_2(SeO_4)_3 + 3SeO_2 + 6H_2O$ (200° C).
3. $2Au + 3F_2 = 2AuF_3$ (300 —400° C).
4. $2Au + 3Cl_2 = 2AuCl_3$ (до 150° C),
   $2Au + Cl_2 = 2AuCl$ (150—250° C).
5. $2Au + 2Br_{2(ж)} = AuBr_3 + AuBr$ (20—35° C).
6. $2Au + I_2 = 2AuI$ (120—393° C, *p*).
7. $2Au + 3Cl_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2H[AuCl_3(OH)]$.
8. $Au + 3E_2 + 2HE$ (конц.) = $2H[AuE_4]$ (E = Cl, Br, I).
9. $4Au + 8MCN$ (конц.) + $O_2 + 2H_2O = 4M[Au(CN)_2] + 4MOH$ (M = Na, K).
10. $Au + K[Ag(CN)_2] = K[Au(CN)_2) + Ag\downarrow$.
11. $Au + NaNO_3 = NaAuO_2 + NO$ (350—400° C).
12. $2Au + 5KrF_2 = 2AuF_5 + 5Kr$ {комн., примесь $(KrF^+)[AuF_6]$}

576. Au_2O_3 — ОКСИД ЗОЛОТА(III)

Коричнево-черный, термически неустойчивый, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается в виде гидрата $Au_2O_3 \cdot nH_2O$ ($n \approx 2 \div 3$). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода. Получение см. 578^{5}, 580^{4}.

$M_r = 441{,}93$; $d = 10{,}61$; $pПР^{25} = 45{,}07$.

1. $2Au_2O_3 = 4Au + 3O_2$ (160—290° C).
2. $Au_2O_3 \cdot nH_2O = 2AuO(OH) + (n—1)\ H_2O$ (60—80° C, вак., над P_4O_{10}),
   $Au_2O_3 \cdot nH_2O = Au_2O_3 + nH_2O$ (100—120° C).
3. $Au_2O_3 + 8HCl$(конц.) = $2H[AuCl_4] + 3H_2O$.
4. $Au_2O_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) + $3H_2O = 2Na[Au(OH)_4]$.


5. $Au_2O_3 + 3H_2 = 2Au + 3H_2O$ (выше 260° С),
$Au_2O_3 + 3CO = 2Au + 3CO_2$ (100° С).

577. AuCl — ХЛОРИД ЗОЛОТА(I)

Светло-желтый, термически неустойчивый, плавится с разложением. Не растворяется в холодной воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается горячей водой; реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 575[4], 578[1], 580[1].

$M_r = 232{,}42$; $d = 7{,}4$; $t_{пл} = 289°$ С (разл.); $pПР^{25} = 11{,}75$.

1. $2AuCl = 2Au + Cl_2$ (выше 289° С).
2. $3AuCl + H_2O$ (гор.) $= H[AuCl_3(OH)] + 2Au\downarrow$.
3. $AuCl + MCl$(конц.) $= M[AuCl_2]$ (M = H, Na, K).
4. $2AuCl + 3NaOH$ (конц., гор.) $= Na[Au(OH)_2)]? + AuOH$ (золь, син.) $+ NaCl$.
5. $AuCl + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= [Au(NH_3)_2]Cl + 2H_2O$.

578. AuCl₃ — ХЛОРИД ЗОЛОТА(III)

Темно-красный, летучий (Au_2Cl_6), при нагревании разлагается, плавится только под избыточным давлением Cl_2. При обработке водой переходит в раствор с изменением состава. Реагирует с кислотами, щелочами. Обычно для реакций в водном растворе берется в виде $H[AuCl_4]$. Окислитель. Получение см. 575[4], 580[2].

$M_r = 303{,}33$; $d = 4{,}67$; $t_{пл} = 288°$ С (p); $k_s = 68^{(18-25)}$.

1. $AuCl_3 = AuCl + Cl_2$ (150— 185° С)
2. $AuCl_3 \cdot 2H_2O = AuCl_3 + 2H_2O$ (выше 30° С).
3. $AuCl_3 + 2H_2O = [AuCl_3(OH)]^- + H_3O^+$.
4. $AuCl_3 + HCl$ (конц.) $= H[AuCl_4]$.
5. $2AuCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Au_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $2AuCl_3 + 3F_2 \xrightarrow{\tau} 2AuF_3 + 3Cl_2$ (200° С).
7. $2AuCl_3 + 3H_2S_{(г)} = Au_2S_3\downarrow + 6HCl$ (в эфире).
8. $2AuCl_3 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Au$ (коллоид) $+ 3O_2\uparrow + 6HCl$.
9. $AuCl_3 + 3FeSO_4 = Au + Fe_2(SO_4)_3 + FeCl_3$ (200° С).
10. $AuCl_3 + 4Na_2SO_3S$ (конц.) $= Na_3[Au(SO_3S)_2] + 3NaCl + Na_2S_4O_6$.

579. K[Au(CN)₂] — ДИЦИАНОАУРАТ(I) КАЛИЯ

Белый, устойчив на воздухе и на свету. Хорошо растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Не реагирует на холоду с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. При нагревании разлагается концентрированными кислотами, реагирует с сероводородом. Восстанавливается цинком, окисляется галогенами. Получение см. 575[9, 10].

$M_r = 288{,}10$; $d = 3{,}45$; $k_s = 14^{(18-25)}, 200^{(80)}$.

1. $2K[Au(CN)_2] = 2KCN + 2Au + C_2N_2$ (250—400° C).
2. $K[Au(CN)_2] + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Au(CN)_2]^-$.
3. $K[Au(CN)_2] + HCl$ (конц.) $= AuCN\downarrow$ (желт.) $+ HCN + KCl$ (50° C).
4. $2K[Au(CN)_2]$ (конц.) $+ H_2S_{(г)} + 2HCl$ (разб.) $= Au_2S\downarrow + 2KCl + 4HCN$.
5. $2K[Au(CN)_2] + Zn = K_2[Zn(CN)_4] + 2Au\downarrow$.

580. $H[AuCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОАУРАТ(III) ВОДОРОДА

Светло-желтый, гигроскопичный. Хорошо растворяется в малом количестве воды, концентрированной хлороводородной кислоте. При разбавлении раствора изменяет состав. Разлагается щелочами. Реагирует с гидратом аммиака, типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 575[1, 8], 576[3], 578[4].

$M_r = 339,79$; $d = 3,90$; 2,44 (кр.); $t_{пл}$ (кр.) = 196° C (*р*).

1. $H[AuCl_4] = AuCl + HCl + Cl_2$ (156—205° C).
2. $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O = H[AuCl_4] + 4H_2O$ (100° C, в токе Cl_2),
   $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O = AuCl_3 + HCl + 4H_2O$ (120° C, в токе SCl_2O).
3. $H[AuCl_4]$ (конц.) $+ H_2O = H[AuCl_3(OH)] + HCl$ (разбавление).
4. $2H[AuCl_4] + 8NaOH$ (разб.) $= Au_2O_3 + 8NaCl + 5H_2O$ (70— 80° C).
5. $H[AuCl_4] + 5(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Au(NH_2)_2Cl\downarrow + 3NH_4Cl + 5H_2O$.
6. $2H[AuCl_4] + 3H_2S_{(г)} = 2Au\downarrow + 3S\downarrow + 8HCl$ (кип.).
7. $H[AuCl_4] + CsCl = Cs[AuCl_4]\downarrow + HCl$.
8. $H[AuCl_4] + 3KI = AuI\downarrow + I_2\downarrow + HCl + 3KCl$ (комн.).
9. $H[AuCl_4] + SO_2 + 2H_2O = H[AuCl_2] + H_2SO_4 + 2HCl$ (0° C).
10. $2H[AuCl_4] + 3H[SnCl_3] + HCl$ (конц.) $= 2Au\downarrow + 3H_2[SnCl_6]$.
11. $4H[AuCl_4]$ (гор.) $+ 3N_2H_5Cl$ (конц.) $= 4Au$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow + 19HCl$ (кип.),
    $2H[AuCl_4] + 11KOH + 3HC(H)O = 2Au$ (коллоид) $+ 3K(HCOO) + 8KCl + 8H_2O$.
12. $H[AuCl_4] + 4MCN$ (конц.) $= M[Au(CN)_4] + 3MCl + HCl$ (M = H, K).

ЭЛЕМЕНТЫ IIБ-ГРУППЫ

ЦИНК

581. Zn — ЦИНК

Белый с голубоватым оттенком, мягкий, хрупкий (из-за примесей) металл. Во влажном воздухе покрывается устойчивой гидроксидно-карбонатной пленкой. В воде пассивируется. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кислородом, галогенами, халькогенами, нитратами металлов в щелочной среде. Получение см. 582[10], 584[12], 586[6].

$M_r = 65,39$; $d = 7,133$; $t_{пл} = 419,5$° C; $t_{кип} = 906,2$° C.

1. $Zn + H_2O$ (пар) $= ZnO + H_2$ (600—800° C).
2. $Zn + 2HCl$ (разб.) $= ZnCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Zn + H_2SO_4$ (разб.) $= ZnSO_4 + H_2\uparrow$,
   $4Zn + 5H_2SO_4$ (конц.) $= 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$ (примеси S, SO_2).
4. $Zn + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Zn(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$,
   $4Zn + 10HNO_3$ (разб., гор.) $= 4Zn(NO_3)_2 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Zn + 10HNO_3$(оч. разб., гор.) $= 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$.
5. $Zn + H_3PO_4$ (конц., гор.) $= ZnHPO_4\downarrow + H_2\uparrow$.
6. $Zn + 2NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + H_2\uparrow$,
   $Zn + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + H_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2Zn + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ O_2 = [Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 6H_2O$.
7. $Zn + 4NH_4Cl$ (конц., гор.) $= [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl\uparrow + H_2\uparrow$,
   $Zn + 2HCl$ (конц.) $+ 2NH_4Cl_{(т)} = (NH_4)_2[ZnCl_4] + H_2\uparrow$.
8. $2Zn + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2Zn(OH)_2\downarrow$ (комн.),
   $2Zn + H_2O + O_2 + CO_2 \xrightarrow{\tau} Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow$ (комн.).
9. $2Zn + O_2 = 2ZnO$ (выше 225° C, сгорание на воздухе).
10. $Zn + E_2 = ZnE_2$ (выше 60° C, E = F; 60° C, в воде; E = Cl, Br, I).
11. $Zn + E = ZnE$ (выше 130° C, E = S; 800—900° C, вак.; E = Se, Te).
12. $3Zn + 2E = Zn_3E_2$ (400—650° C; E = P, As).
13. $3Zn + SO_2 = ZnS + 2ZnO$ (600 —700° C).
14. $Zn + CO_2 = ZnO + CO$ (800— 950° C).
15. $3Zn + 2NH_{3(г)} = Zn_3N_2 + 3H_2$ (500—600° C).
16. Zn (порошок) $+ CdSO_4 = ZnSO_4 + Cd\downarrow$.
17. $4Zn + 7NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O + NaNO_3 = 4Na_2[Zn(OH)_4] + NH_3\uparrow$ (кип.).
18. $Zn + 4NaCN + 2H_2O = Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH + H_2\uparrow$ (кип.),
    $Zn + 2Na[M(CN)_2] = Na_2[Zn(CN)_4] + 2M\downarrow$ (M = Ag, Au).
19. $Zn + 2MCl_3 = ZnCl_2 + 2MCl_2$ (500° C; M = Sm, Eu, Yb).
20. $Zn + ZnCl_{2(ж)} \rightleftarrows Zn_2^{2+} + 2Cl^-$ (350° C).

582. ZnO — ОКСИД ЦИНКА(II)

Цинкит. Белый (иногда с желтоватым оттенком). Термически устойчивый, при сильном прокаливании возгоняется и разлагается, плавится только под избыточным давлением O_2. Не реагирует с водой, не восстанавливается водородом. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами, кислотными и осно́вными оксидами. Восстанавливается коксом. Получение см. 581[1, 9, 14], 583[1], 584[1], 586[5].

$$M_r = 81{,}39; \quad d = 5{,}606; \quad t_{пл} = 1975° C\ (p).$$

1. $ZnO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 16{,}66$.
2. $ZnO + 2HCl$ (разб.) $= ZnCl_2 + H_2O$,

3. $ZnO + NaOH$ (40%-й) + $H_2O = Na[Zn(OH)_3]$ (кип.),
$ZnO + 2NaOH$ (60%-й) + $H_2O = Na_2[Zn(OH)_4]$ (90° С).
4. $ZnO + 2NaOH = Na_2ZnO_2 + H_2O$ (500—600° С).
5. $ZnO + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 3H_2O$.
6. ZnO (суспензия) + $SO_2 = ZnSO_3\downarrow$.
7. $ZnO + SiO_2 = ZnSiO_3$ (1200—1400° С),
$2ZnO + SiO_2 = Zn_2SiO_4$ (900—1000° С).
8. $ZnO + Fe_2O_3 = (Fe_2Zn)O_4$ (800—1000° С).
9. $ZnO + H_2S = ZnS + H_2O$ (450—550° С).
10. $ZnO + C$ (кокс) = $Zn + CO$ (1100—1200° С).
11. $ZnO + 4NaCN$ (конц.) + $H_2O = Na_2[Zn(CN)_4] + 2NaOH$ (кип.).
12. $2ZnO_{(т)} \rightleftarrows 2ZnO_{(г)} \rightleftarrows 2Zn_{(г)} + O_2$ (1300—1700° С).

583. $Zn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ЦИНКА(II)

Белый, аморфный или кристаллический. Практически не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами. Поглощает CO_2 из воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 581^8, $584^{5,6}$, $585^{4,5}$, 587^{3-5}.

$M_r = 99{,}40$; $d = 3{,}03$.

1. $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$ (100—250° С),
$Zn(OH)_2 \cdot nH_2O = Zn(OH)_2 + nH_2O$ (40—50° С, вак.).
2. $Zn(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Zn(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15{,}52$,
$Zn(OH)_{2(т)} + 4H_2O \rightleftarrows [Zn(OH)_4]^{2-} + 2H_3O^+$; $pПР^{25} = 14{,}51$.
3. $Zn(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) = $ZnCl_2 + 2H_2O$.
4. $Zn(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) = $Na_2[Zn(OH)_4]$.
5. $Zn(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
6. $Zn(OH)_2 + 6NH_{3(ж)} = [Zn(NH_3)_6](OH)_2$ (–40° С).
7. $Zn(OH)_{2(т)} + 2NH_4Cl$ (конц.) $\rightleftarrows [Zn(H_2O)_2(NH_3)_2]Cl_2$.
8. $2Zn(OH)_2$ (суспензия) + $CO_2 = Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow + H_2O$.

584. $ZnSO_4$ — СУЛЬФАТ ЦИНКА(II)

Цинкозит, госларит (гидрат). Белый, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 581^3, $586^{2,4}$.

$M_r = 161{,}45$; $d = 3{,}74$; $k_s = 54{,}1^{(20)}, 67{,}2^{(80)}$.

1. $2ZnSO_4 = Zn_2(SO_4)O + SO_3$ (500—600° С),
$2ZnSO_4 = 2ZnO + 2SO_2 + O_2$ (740—1000° С).
2. $ZnSO_4 \cdot 7H_2O = ZnSO_4 + 7H_2O$ (250—280° С).

3. $ZnSO_4$ (разб.) + $4H_2O$ = $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ + SO_4^{2-},
$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ + H_2O $\rightleftarrows$ $[Zn(H_2O)_3(OH)]^+$ + H_3O^+; $pK_к = 7,69$.
4. $ZnSO_4$ + H_2SO_4 (конц., хол.) = $Zn(HSO_4)_2$.
5. $ZnSO_4$ + 2NaOH (разб.) = $Zn(OH)_2\downarrow$ + Na_2SO_4,
$ZnSO_4$ + 4NaOH (конц.) = $Na_2[Zn(OH)_4]$ + Na_2SO_4.
6. $ZnSO_4$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Zn(OH)_2\downarrow$ + $(NH_4)_2SO_4$,
$ZnSO_4$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4]SO_4$ + $4H_2O$.
7. $2ZnSO_4$ + H_2O + $2Na_2CO_3$ = $Zn_2CO_3(OH)_2\downarrow$ + $2Na_2SO_4$ + $CO_2\uparrow$,
$ZnSO_{4(р)}$ + $2KHCO_3$ = $ZnCO_3\downarrow$ + K_2SO_4 + H_2O + CO_2
(до 10° С, в атмосфере CO_2).
8. $ZnSO_4$ + H_2E + $2Na(CH_3COO)$ = $ZnE\downarrow$ + $2CH_3COOH$ + Na_2SO_4
(50—60° С; E = S, Se),
$ZnSO_4$ + H_2E = ZnE (коллоид) + H_2SO_4.
9. $ZnSO_4$ + Na_2S = Na_2SO_4 + $ZnS\downarrow$,
$ZnSO_4$ + BaS = $BaSO_4\downarrow$ + $ZnS\downarrow$.
10. $3ZnSO_4$ + $2H_3PO_4$ (конц.) = $Zn_3(PO_4)_2\downarrow$ + $3H_2SO_4$ (кип.).
11. $ZnSO_4$ + 2KCN (разб.) = $Zn(CN)_2\downarrow$ + K_2SO_4,
$ZnSO_4$ + 4KCN (конц.) = $K_2[Zn(CN)_4]$ + K_2SO_4.
12. $2ZnSO_4$ + $2H_2O$ $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $2Zn\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

585. $ZnCl_2$ — ХЛОРИД ЦИНКА(II)

Белый, очень гигроскопичный, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. $581^{2, 10}$, 582^2, 586^1.

$M_r = 136,30$; $d = 2,907$; $t_{пл} = 293°$ С; $t_{кип} = 733°$ С;
$k_s = 367^{(20)}, 549^{(80)}$.

1. $ZnCl_2 \cdot 1,5H_2O$ $\xrightarrow{\tau}$ $ZnCl_2$ + $1,5H_2O$ (25—30° С, вак.).
2. $ZnCl_2$(разб.) + $4H_2O$ = $[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ + $2Cl^-$ (pH < 7, см. 584^3).
3. $ZnCl_2$(конц.) + $2H_2O$ = $[Zn(H_2O)_2Cl_2]$,
$[Zn(H_2O)_2Cl_2]$ + H_2O $\rightleftarrows$ $[ZnCl_2(OH)]^-$ + H_3O^+.
4. $ZnCl_2$ + 2NaOH (разб.) = $Zn(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl,
$ZnCl_2$ + 4NaOH (конц.) = $Na_2[Zn(OH)_4]$ + 2NaCl.
5. $ZnCl_2$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Zn(OH)_2\downarrow$ + $2NH_4Cl$,
$ZnCl_2$ + $4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Zn(NH_3)_4]Cl_2$.
6. $ZnCl_2$ + $6NH_{3(ж)}$ = $[Zn(NH_3)_6]Cl_2$ (–40° С).
7. $3ZnCl_2$ + $4Na_2HPO_4$ = $Zn_3(PO_4)_2\downarrow$ + 6NaCl + $2NaH_2PO_4$.
8. $ZnCl_{2(ж)}$ + 2MCl = $M_2[ZnCl_4]$ (M = Na, K),
$ZnCl_2$ + MCl (конц.) + H_2O = $M[Zn(H_2O)Cl_3]$.]


9. $ZnCl_{2(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Zn\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

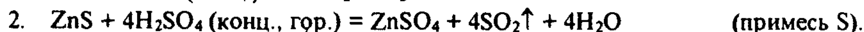

10. $ZnCl_{2(ж)} + Zn \rightleftarrows Zn_2^{2+} + 2Cl^-$ (350° C).

586. ZnS — СУЛЬФИД ЦИНКА(II)

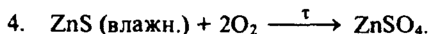
Белый, аморфный (осажденный из раствора) или кристаллический — кубическая α-модификация (сфалерит) и гексагональная β-модификация (вюрцит). Чувствителеи к УФ-облучению. В аморфном виде более реакционноспособный. Пептизируется (переходит в коллоидный раствор) при длительной обработке сероводородной водой. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с сильными кислотами, во влажном состояиии медленно окисляется O_2 воздуха. Получение см. 581^{11}, 582^9, 584^8.

$$M_r = 97{,}46; \quad d = 4{,}14\ (\alpha),\ 3{,}98(\beta),\ 2{,}9\text{—}3{,}1\ (\text{аморфн.});$$
$$t_{пл} = 1650 \div 1775°\ C\ (p); \quad t(\alpha \to \beta) > 980°\ C;$$
$$t_{субл} > 1185°\ C; \quad рПР^{25} = 24{,}92\ (\alpha),\ 23{,}10\ (\beta).$$


1. $ZnS + 2HCl$ (конц.) = $ZnCl_2 + H_2S\uparrow$.


2. $ZnS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) = $ZnSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$ (примесь S).


3. $ZnS + 8HNO_3$ (конц.) = $ZnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.).


4. ZnS (влажн.) + $2O_2 \xrightarrow{\tau} ZnSO_4$.

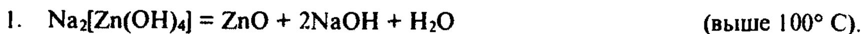

5. $2ZnS + 3O_2 = 2ZnO + 2SO_2$ (800—1000° C).

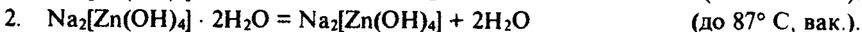

6. $ZnS + 2ZnO = 3Zn + SO_2$ (850—880° C, в токе N_2).

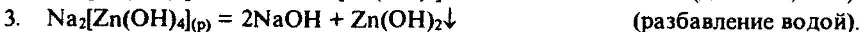
587. $Na_2[Zn(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОЦИНКАТ(II) НАТРИЯ

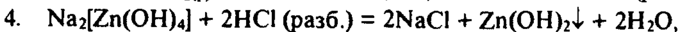
Белый, при слабом нагревании разлагается. В растворе образуется только в сильнощелочной среде, устойчив в 15%-м метанольном растворе гидроксида иатрия. Разлагается при разбавлении раствора водой, при обработке кислотами, CO_2. Получение см. 582^3, 583^4, 585^4.

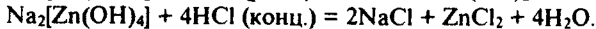
$$M_r = 179{,}40.$$


1. $Na_2[Zn(OH)_4] = ZnO + 2NaOH + H_2O$ (выше 100° C).


2. $Na_2[Zn(OH)_4] \cdot 2H_2O = Na_2[Zn(OH)_4] + 2H_2O$ (до 87° C, вак.).


3. $Na_2[Zn(OH)_4]_{(р)} = 2NaOH + Zn(OH)_2\downarrow$ (разбавление водой).


4. $Na_2[Zn(OH)_4] + 2HCl$ (разб.) = $2NaCl + Zn(OH)_2\downarrow + 2H_2O$,


$Na_2[Zn(OH)_4] + 4HCl$ (конц.) = $2NaCl + ZnCl_2 + 4H_2O$.


5. $Na_2[Zn(OH)_4] + CO_2 = Na_2CO_3 + Zn(OH)_2\downarrow + H_2O$.

КАДМИЙ

588. Cd — КАДМИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, низкоплавкий, мягкий, ковкий. Во влажном воздухе покрывается устойчивой оксидной пленкой. Не реагирует со щелочами. Восстановитель; реагирует с водяным паром, сильнымн кислотами,

кислородом, галогенами, халькогенами и другими неметаллами, сероводородом, нитратом аммония. Вытесняет благородные металлы из их солей в растворе. Получение см. 589^{10}, $591^{9,11}$, 592^{9}.

$M_r = 112{,}411$; $d = 8{,}642$; $t_{пл} = 321{,}108°$ C; $t_{кип} = 766{,}5°$ C.

1. $Cd + H_2O$ (пар) $= CdO + H_2$ (выше 350° C).
2. $Cd + 2HCl$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} CdCl_2 + H_2\uparrow$.
3. $Cd + 4HNO_3$ (конц.) $= Cd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Cd + O_2 = 2CdO$ (325—350° C, сжигание на воздухе),
   Cd (порошок) $+ 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2Cd(OH)_2$ (в разб. NaOH).
5. $Cd + E_2 = CdE_2$ (E = F, 200° C; E = Cl и Br, 450—500° C).
6. $Cd + I_2$ (суспензия) $= CdI_2$ (кип.).
7. $Cd + E = CdE$ (выше 350° C; E = S, Se, Te).
8. $3Cd + 2P$ (красн.) $= Cd_3P_2$ (600—680° C; примеси CdP_2, CdP_4),
   $3Cd + 2As = Cd_3As_2$ (650— 700° C, в атмосфере H_2; примесь $CdAs_2$).
9. $Cd + H_2E = CdE + H_2$ (800° C; E = S, Se),
   $3Cd + SO_2 = CdS + 2CdO$ (600—700° C).
10. $2Cd + 4NH_4NO_3$ (конц., гор.) $= Cd(NO_3)_2 + [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](NO_2)_2$.
11. $Cd + CuSO_{4(р)} = CdSO_4 + C_4\downarrow$.
12. $Cd + 2FeCl_{3(р)} = CdCl_2 + 2FeCl_2$.
13. $2Cd + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ O_2 = 2[Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + 2H_2O$.
14. $2Cd + 8NaCN$ (конц.) $+ 2H_2O + O_2 = 2Na_2[Cd(CN)_4] + 4NaOH$.

589. CdO — ОКСИД КАДМИЯ(II)

Монтепонит. Коричневый (от темно-желтого до почти черного), при сильном нагревании возгоняется и разлагается. Не реагирует с водой, не переводится в раствор щелочами и гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 588^{4}, 590^{1}, 591^{1}, 593^{4}.

$M_r = 128{,}41$; $d = 8{,}15$.

1. $2CdO = 2Cd + O_2$ (900— 1500° C).
2. $CdO + 2HCl$ (разб.) $= CdCl_2 + H_2O$.
3. $CdO + 2KOH = K_2CdO_2$ (желт.) $+ H_2O$ (450—500° C),
   $CdO + H_2O = Cd(OH)_2\downarrow$ (в гор. конц. NaOH).
4. CdO (порошок) $+ CO_2 = CdCO_3$ (120—140° C).
5. 2CdO (суспензия) $+ SiO_2 = Cd_2SiO_4$ (400° C, *p*).
6. $2CdO + 3S = 2CdS + SO_2$ (490— 510° C).
7. $2CdO + 2Cl_2 = 2CdCl_2 + O_2$ (500—600° C, в токе Cl_2).
8. $CdO + 4NaCN$ (конц.) $+ H_2O = Na_2[Cd(CN)_4] + 2NaOH$.
9. $CdO + H_2 = Cd + H_2O$ (300° C),
   $2CdO + C$ (кокс) $= 2Cd + CO_2$ (500—700° C).
10. $2CdO_{(т)} \rightleftarrows 2CdO_{(г)} \rightleftarrows 2Cd_{(г)} + O_2$ (900—1500° C).

590. $Cd(OH)_2$ — ГИДРОКСИД КАДМИЯ(II)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлении). Переводится в раствор действием гидрата аммиака и цианида калия за счет комплексообразования. Получение см. 588[4], 589[3], 591[4, 5], 592[6, 7].

$M_r = 146{,}43$; $d = 4{,}79$; $\text{рПР}^{25} = 14{,}37$.

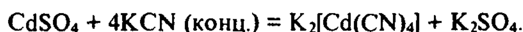
1. $Cd(OH)_2 = CdO + H_2O$ (170 —300° C).
2. $Cd(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CdCl_2 + 2H_2O$.
3. $Cd(OH)_2 + 4NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows Na_4[Cd(OH)_6]$ (практически не идет),
   $Cd(OH)_2 + 2NaOH$ (насыщ.) $\xrightarrow{t} Na_2[Cd(OH)_4]\downarrow$ (кип.).
4. $Cd(OH)_2 + 2KOH = K_2CdO_2$ (желт.) $+ 2H_2O$ (выше 450° C).
5. $Cd(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + 2H_2O$.
6. $Cd(OH)_2 + 6NH_{3(ж)} = [Cd(NH_3)_6](OH)_2$ (–40° C).
7. $Cd(OH)_2 + 2HCN_{(р)} = Cd(CN)_2\downarrow + 2H_2O$,
   $Cd(OH)_2 + 4KCN$ (конц.) $= K_2[Cd(CN)_4] + 2KOH$.

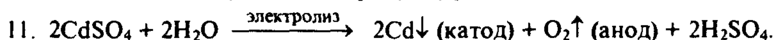
591. $CdSO_4$ — СУЛЬФАТ КАДМИЯ(II)

Белый, при сильном нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается щелочами, реагирует с гидратом аммиака, жидким аммиаком. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 588[11], 593[2, 4].

$M_r = 208{,}47$; $d = 4{,}691$; $t_{пл} = 1135$° C (разл.); $k_s = 76{,}4^{(20)}$, $67{,}2^{(80)}$.

1. $6CdSO_4 = 2Cd_3(SO_4)_2O + 2SO_2 + O_2$ (1135° C),
   $2CdSO_4 + 2CdO = 2SO_2 + O_2$ (1300° C).
2. $CdSO_4 \cdot 2{,}67H_2O = CdSO_4 + 2{,}67H_2O$ (до 200° C).
3. $CdSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Cd(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Cd(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}62$.
4. $CdSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Cd(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CdSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cd(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$,
   $CdSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Cd(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$.
6. $CdSO_4 + 6NH_{3(ж)} = [Cd(NH_3)_6]SO_4$ (–40° C).
7. $2CdSO_4$ (разб.) $+ 2Na_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = Cd_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 +$
   $+ CO_2\uparrow$,
   $CdSO_4$ (конц.) $+ Na_2CO_3$ (конц., гор.) $= CdCO_3\downarrow + Na_2SO_4$
   (в атмосфере CO_2).
8. $CdSO_4 + Na_2E = CdE\downarrow + Na_2SO_4$ (E = S, Se, Te),
   $CdSO_4 + H_2S$ (насыщ.) $= CdS\downarrow + H_2SO_4$.
9. $CdSO_4 + Zn$ (порошок) $= ZnSO_4 + Cd\downarrow$.
10. $CdSO_4 + 2KCN$ (разб.) $= Cd(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,


$CdSO_4 + 4KCN$ (конц.) = $K_2[Cd(CN)_4] + K_2SO_4$.


11. $2CdSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Cd\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

592. $CdCl_2$ — ХЛОРИД КАДМИЯ(II)

Белый, аморфный или кристаллический, летучий, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. $588^{2,5}$, $589^{2,7}$.

$$M_r = 183{,}32; \quad d = 4{,}047; \quad t_{пл} = 568{,}5°\ C; \quad t_{кип} = 964°\ C;$$
$$k_s = 113{,}4^{(20)},\ 104{,}4^{(80)}.$$

1. $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O = CdCl_2 + 2{,}5H_2O$ (120—170° C).
2. $CdCl_2$ (разб.) + $6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 591^3).
3. $2CdCl_2$ (конц.) + $6H_2O = [Cd(H_2O)_6]^{2+} + [CdCl_4]^{2-}$,
   $2[Cd(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Cd_2(H_2O)_{10}(OH)]^{3+} + H_3O^+$.
4. $CdCl_{2(т)} + 2HCl$ (конц.) = $H_2[CdCl_4]_{(р)}$,
   $CdCl_2 + 4MCl$ (конц.) = $M_4[CdCl_6]\downarrow$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
5. $CdCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) = $CdSO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.)
6. $CdCl_2 + 2NaOH$ (разб.) = $Cd(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
7. $CdCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Cd(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$,
   $CdCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Cd(H_2O)_2(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
8. $CdCl_2 + 2NH_{3(г)} = [Cd(NH_3)_2Cl_2]$ (комн.).
9. $CdCl_2 \xrightarrow{\text{электролиз}} Cd\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) [в расплаве KCl].
10. $2CdCl_{2(ж)} \rightleftarrows CdCl^+ + [CdCl_3]^-$ (600° C).
11. $CdCl_{2(ж)} + Cd + 2AlCl_3 \rightleftarrows Cd_2^{2+} + 2[AlCl_4]^-$ (600° C).

593. CdS — СУЛЬФИД КАДМИЯ(II)

Гринокит. Желтый, в компактном виде — оранжево-красный. Возгоняется в инертной атмосфере, плавится с частичным разложением. Легко пептизируется (переходит в коллоидный раствор) при длительном воздействии сероводородной воды. Не растворяется в воде, не реагирует с сульфидами щелочных металлов, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами, окисляется кислородом воздуха при нагревании. Получение см. $588^{7,9}$, 589^6, 591^8.

$$M_r = 144{,}48; \quad d = 4{,}82; \quad t_{пл} \approx 1480°\ C(p); \quad pПР^{25} = 27{,}19.$$

1. $CdS + 2HCl$ (конц.) = $CdCl_2 + H_2S\uparrow$.
2. $CdS + H_2SO_4$ (разб., гор.) = $CdSO_4 + H_2S\uparrow$.
3. $CdS + 10HNO_3$ (конц., гор.) = $Cd(NO_3)_2 + 8NO_2\uparrow + H_2SO_4 + 4H_2O$,
   $3CdS + 8HNO_3$ (разб., гор.) = $3Cd(NO_3)_2 + 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$.



4. $2CdS + 3O_2 = 2CdO + 2SO_2$ (800° C),
$CdS + 2SO_2 = CdSO_4 + S$ (400—500° C).

РТУТЬ

594. Hg — РТУТЬ

Серебристо-белый металл, жидкий при комнатной температуре; в твердом состоянин ковкий. Не окисляется в сухом воздухе, покрывается серой оксидной пленкой во влажном воздухе. Благородный металл; не реагирует с водой, кислотами-неокислителями, щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор иодоводородной кислотой за счет комплексообразования. Слабый восстановитель; реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, халькогенами. Со многими металлами (Na, K, Ca, Ba, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Pb и др.) образует амальгамы (жидкие или твердые) — интерметаллические соединения или сплавы. В природе встречается в самородном виде. Получение см. 595[1], 596[10], 597[1], 598[1,3,6], 599[13], 602[6,7].

$M_r = 200{,}59$; $d = 13{,}5461^{(20)}$; $t_{пл} = -38{,}862°$ C; $t_{кип} = +356{,}66°$ C.

1. $2Hg + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Hg_2SO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (примесь $HgSO_4$),
$Hg + 2H_2SO_4$ (конц.) $= HgSO_4 + SO_2\uparrow + H_2O$ (кип. в присутствии HNO_3).
2. $6Hg + 8HNO_3$ (разб., хол.) $= 3Hg_2(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$,
$Hg + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Hg(NO_3)_2 = 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
3. $3Hg + 2HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (50—70° C).
4. $2Hg + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = 2HgCl_2 + 2H_2O$.
5. $Hg + 4HI$ (конц.) $= H_2[HgI_4] + H_2\uparrow$.
6. $2Hg + O_2 = 2HgO$ (250—350° C).
7. $Hg + Cl_2 = HgCl_2$ (70—120° C),
$Hg + HgCl_2 = Hg_2Cl_2$ (250—300° C).
8. $Hg + Br_2$ (насыщ.) $= HgBr_2\downarrow$ (комн.),
$Hg + HgBr_2 = Hg_2Br_2$ (250—300° C).
9. $3Hg + 2I_2 = HgI_2 + Hg_2I_2\downarrow$ (в этаноле).
10. $Hg + S = HgS$ (выше 130° C),
$Hg + E = HgE$ (550—600° C; E = Se, Te).
11. $2Hg + 4N_2O_{4(ж)} = 2Hg(NO_3)_2 + 4NO$.

595. HgO — ОКСИД РТУТИ(II)

Монтроидит. Ярко-красный (крупные кристаллы) или желтый (мелкие кристаллы). Темнеет на свету и при слабом нагревании. Термически неустойчивый. Не реагирует с водой. Проявляет оснóвные свойства; реагирует с кислотами. Разлагается гидратом аммиака. Получение см. 594[6], 597[1,3,5], 599[4], 602[5], 603[5].

$M_r = 216{,}59$; $d = 11{,}14$.

1. $2HgO = 2Hg + O_2$ (450—500° C).

2. $HgO_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Hg^{2+}_{(р)} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 25,48$.
3. $HgO_{(т)} + Hg_{(ж)} + 3H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2OH^-$ (почти не идет).
4. $HgO + 2HCl$ (разб.) $= HgCl_2 + H_2O$,
$HgO + 2HNO_3$ (разб.) $= Hg(NO_3)_2 + H_2O$.
5. $2HgO + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= (Hg_2N)OH \cdot 2H_2O\downarrow$ (желт.) [комн., в темноте],
$(Hg_2N)OH \cdot 2H_2O = (Hg_2N)OH \cdot H_2O$ (кор.) $+ H_2O$ (110° C).
6. HgO (суспензия) $+ 2Cl_2 = HgCl_2\downarrow + Cl_2O$ (0° C, в жидк. CCl_4).
7. $HgO + H_2O + 2NaE = HgE_2 + 2NaOH$ (E = Cl, Br).

596. $Hg_2(NO_3)_2$ — ДИНИТРАТ ДИРТУТИ

Белый, при слабом нагревании разлагается. Гидролизуется водой с образованием осадка оснóвной соли (растворяется в присутствии азотной кислоты). Легко подвергается дисмутации в растворе (для предотвращения в раствор вносят небольшое количество ртути). Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется O_2 воздуха. Получение см. 594^2, 597^{14}.

$M_r = 525,19$; $d = 7,79$.

1. $Hg_2(NO_3)_2 = 2HgO + 2NO_2$ (70—150° C).
2. $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O = Hg_2(NO_3)_2 + 2H_2O$ (30—40° C, вак.).
3. $Hg_2(NO_3)_2$ (конц.) $+ H_2O = Hg_2NO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (разбавление).
4. $Hg_2(NO_3)_2$ (разб.) $+ 2H_2O = [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3),
$[Hg_2(H_2O)_2]^{2+} \rightleftarrows Hg^{2+}_{(р)} + Hg_{(ж)}\downarrow + 2H_2O$; $pK_c = 2,22$.
5. $Hg_2(NO_3)_2 + 2HCl$ (разб.) $= Hg_2Cl_2\downarrow + 2HNO_3$.
6. $Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
7. $Hg_2(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб., гор.) $= HgO\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.
8. $2Hg_2(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow + 2Hg_{(ж)}\downarrow + 3NH_4NO_3 +$
$+ 3H_2O$ (кип.).
9. $2Hg_2(NO_3)_2 + 4HNO_3$ (разб.) $+ O_2 = 4Hg(NO_3)_2 + 2H_2O$.
10. $Hg_2(NO_3)_2 + Cu = 2Hg_{(ж)}\downarrow + Cu(NO_3)_2$.
11. $Hg_2(NO_3)_2 + H_2S$ (насыщ.) $= HgS\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow + 2HNO_3$.
12. $Hg_2(NO_3)_2 + 2KE = Hg_2E_2\downarrow + 2KNO_3$ (в разб. HNO_3; E = F, Cl, Br, I).
13. $3Hg_2(NO_3)_2 + 4Na_2PO_4 = (Hg_2)_3(PO_4)_2\downarrow + 6NaNO_3 + 2NaH_2PO_4$.
14. $Hg_2(NO_3)_2 + 2KHCO_3 = Hg_2CO_3\downarrow + 2KNO_3 + H_2O + CO_2\uparrow$ (на холоду).

597. $Hg(NO_3)_2$ — НИТРАТ РТУТИ(II)

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Гидролизуется водой с образованием осадка оксида (растворяется в присутствии азотной кислоты). Реагнрует со щелочами, гидратом аммиака, ртутью, этанолом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. $594^{2,\,11}$, 595^4, $596^{6,\,9}$, 600^4.

$M_r = 324,60$; $d = 4,30$ (кр.); $t_{пл} = 79°$ C.

1. $2Hg(NO_3)_2 = 2HgO + 4NO_2 + O_2$ (до 360° C),
$Hg(NO_3)_2 = Hg + 2NO_2 + O_2$ (выше 400° C).
2. $Hg(NO_3)_2 \cdot 0{,}5H_2O = Hg(NO_3)_2 + 0{,}5H_2O$
(20—30° C, вак., над конц. H_2SO_4).
3. $Hg(NO_3)_2$ (конц.) + $H_2O = HgO\downarrow + 2HNO_3$ (разбавление).
4. $Hg(NO_3)_2$ (разб.) = $Hg^{2+}_{(р)} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
5. $Hg(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) = $HgO\downarrow + 2NaNO_3 + H_2O$.
6. $2Hg(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)NO_3 \cdot H_2O\downarrow$ (т.-желт.) + $3NH_4NO_3 +$
$+ 3H_2O$ (кип.).
7. $Hg(NO_3)_2 + H_2S$ (насыщ.) = $HgS\downarrow + 2HNO_3$.
8. $3Hg(NO_3)_2 + 2Na_2HEO_4 = Hg_3(EO_4)_2\downarrow + 4NaNO_3 + 2HNO_3$ (E = P, As).
9. $Hg(NO_3)_2 + 2NaEO_3$ (конц.) = $Hg(EO_3)_2 + 2NaNO_3$ (E = Br, I)
10. $Hg(NO_3)_2 + 2KCN$ (разб.) = $Hg(CN)_2 + 2KNO_3$,
$Hg(NO_3)_2 + 4KCN$ (конц.) = $K_2[Hg(CN)_4] + 2KNO_3$.
11. $Hg(NO_3)_2 + 2KNCS$ (разб.) = $Hg(—SCN)_2\downarrow + 2KNO_3$,
$2Hg(—SCN)_2 = 2HgS + CS_2 + C_3N_4$ (150° C).
12. $Hg(NO_3)_2 + 4KNCS$ (конц.) = $K_2[Hg(—SCN)_4] + 2KNO_3$,
$Hg(NO_3)_{2(т)} + 4HNCS = H_2[Hg(—SCN)_4]\downarrow$ (желт.) + $2HNO_3$.
13. $Hg(NO_3)_2 + 3C_2H_5OH = Hg(CNO)_2\downarrow + 2CH_3C(H)O + 5H_2O$ (в разб. HNO_3).
Фульминат ртути(II)
14. $Hg(NO_3)_2 + Hg_{(ж)} \rightleftarrows Hg_2(NO_3)_2$ (в разб. HNO_3).

598. Hg_2Cl_2 — ДИХЛОРИД ДИРТУТИ

Ка́ломель. Белый, легколетучий. Чувствителен к свету (темнеет). Не растворяется в воде, кристаллогидратов не образует. Разлагается разбавленными кислотами. Не реагирует со щелочами. Окисляется концентрированными серной и азотной кислотами. Реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 594[7], 596[5, 12], 599[1, 12, 13].

$M_r = 472{,}09$; $d = 7{,}150$; $t_{пл} = 543°$ C *(p)*.

1. $Hg_2Cl_2 = HgCl_2 + Hg$ (400° C).
2. $Hg_2Cl_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2Cl^-$; $рПР^{25} = 17{,}82$.
3. $Hg_2Cl_2 \xrightarrow{\tau} HgCl_2 + Hg_{(ж)}\downarrow$ (в разб. HCl, NH_4Cl).
4. $Hg_2Cl_2 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) = $HgCl_2 + HgSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$,
$Hg_2Cl_2 + 4HNO_3$ (конц., гор.) = $HgCl_2 + Hg(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Hg_2Cl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) = \underbrace{Hg(NH_2)Cl\downarrow + Hg_{(ж)}\downarrow}_{черный} + NH_4Cl + 2H_2O$.
6. $Hg_2Cl_2 + H[SnCl_3] + HCl$ (конц.) = $2Hg_{(ж)}\downarrow + H_2[SnCl_6]$.
7. $Hg_2Cl_{2(т)} \rightleftarrows Hg_2Cl_{(2г)} \rightleftarrows 2HgCl_{(г)}$ (383,2° C).

599. $HgCl_2$ — ХЛОРИД РТУТИ(II)

Сулема. Белый, низкоплавкий, низкокипящий, летуч с водяиым паром. Умеренно растворяется в воде, диссоциирует в незначительной степени. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с концентрированной серной кислотой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Получение см. $594^{3,4,7}$, $595^{4,6}$, $598^{1,3,4}$, 602^{2}.

$$M_r = 271{,}50;\quad d = 5{,}44;\quad t_{пл} = 280°\ C;\quad t_{кип} = 301{,}8°\ C;$$
$$k_s = 6{,}59^{(20)},\ 24{,}2^{(80)}.$$

1. $4HgCl_{2(т)} + 2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{\tau}$ $2Hg_2Cl_2 + 4HCl + O_2$ (на свету).
2. $HgCl_2$ (разб.) + $nH_2O \rightleftarrows [Hg(H_2O)_nCl]^+ + Cl^-$; $pK_н = 6{,}40$,
   $[Hg(H_2O)_nCl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Hg(H_2O)_{n-1}Cl(OH)] + H_3O^+$.
3. $2HgCl_2 + 3HCl$ (конц.) = $H[HgCl_3] + H_2[HgCl_4]$.
4. $HgCl_2 + 2NaOH$ (разб.) = $HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
5. $HgCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) = Hg(NH_2)Cl\downarrow + NH_4Cl + 2H_2O$ (комн.).
6. $2HgCl_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)Cl \cdot H_2O\downarrow + 3NH_4Cl + 3H_2O$ (кип.).
7. $HgCl_2 + 2NH_{3(ж)} = [Hg(NH_3)_2Cl_2]$ (–40° C).
8. $HgCl_2 + F_2 = HgF_2 + Cl_2$ (400—450° C).
9. $HgCl_2$ (насыщ.) + $2KI$ (разб.) = $HgI_2\downarrow + 2KCl$,
   $HgCl_2$ (насыщ.) + $4KI$ (конц.) = $K_2[HgI_4] + 2KCl$.
10. $HgCl_2$ (разб.) + H_2S (насыщ.) = $HgS\downarrow + 2HCl$.
11. $HgCl_2 + 2HCN_{(р)} = Hg(CN)_2 + 2HCl$,
    $HgCl_2 + 4KCN$ (конц.) = $K_2[Hg(CN)_4] + 2KCl$.
12. $2HgCl_2 + 2H_2O + SO_2 = Hg_2Cl_2\downarrow + 2HCl + H_2SO_4$.
13. $2HgCl_2 + H[SnCl_3]$ (разб.) + HCl (конц.) = $Hg_2Cl_2\downarrow + H_2[SnCl_6]$,
    $HgCl_2 + H[SnCl_3]$ (конц.) + HCl (конц.) = $Hg_{(ж)}\downarrow + H_2[SnCl_6]$.
14. $HgCl_{2(ж)} + 2NaCl = Na_2[HgCl_4]$.
15. $2HgCl_{2(ж)} \rightleftarrows HgCl^+ + [HgCl_3]^-$.

600. Hg_2I_2 — ДИИОДИД ДИРТУТИ

Желтый, летучий, низкоплавкий; в жидком состоянии — черный. Очень чувствителен к свету. Термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах, реагирует с иодидом калия в водном растворе. Получение см. 594^{9}, 596^{12}.

$$M_r = 654{,}99;\quad d = 7{,}70;\quad t_{пл} = 290°\ C;\quad t_{субл} = 140°\ C.$$

1. $Hg_2I_2 = HgI_2 + Hg$ (на свету).
2. $Hg_2I_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + 2I^-$; $pПР^{25} = 28{,}27$.
3. $Hg_2I_2 + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) = $2HgSO_4\downarrow + I_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 4H_2O$.

4. $Hg_2I_2 + 6HNO_3$ (конц.) = $2Hg(NO_3)_2 + 2HI + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
5. $Hg_2I_2 + 2KI$ (конц.) = $K_2[HgI_4] + Hg_{(ж)}\downarrow$.

601. HgI_2 — ИОДИД РТУТИ(II)

Кокцинит. Красный (устойчивая α-модификация) и желтый (неустойчивая β-модификация). Низкоплавкий. На свету желтая модификация постепенно переходит в красную. Не растворяется в воде. Реагирует с концентрированной серной кислотой, гидратом аммиака. Не реагирует со щелочами. Получение см. 594^9, 599^9, 600^1, 603^3.

$M_r = 454,40$; $d = 6,283$ (α); 6,271 (β); $t(\alpha \to \beta) = 131°$ C;
$t_{пл} = 256°$ C; $рПР^{25} = 28,55$.

1. $HgI_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) = $HgSO_4\downarrow + I_2\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (примеси H_2S, S).
2. $2HgI_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)I\downarrow$ (кор.) + $3NH_4I + 4H_2O$ (кип.).
3. $2HgI_2 + 3HI$ (конц.) = $H[HgI_3] + H_2[HgI_4]$.
4. $HgI_2 + 2KI$ (конц.) = $K_2[HgI_4]$,
   $HgI_2 + 2KI$ (влажн.) = $K_2[HgI_4]\downarrow$ (34—56° C, в ацетоне).
5. $2HgI_{2(ж)} \rightleftarrows HgI^+ + [HgI_3]^-$.

602. HgS — СУЛЬФИД РТУТИ(II)

Красный (α-модификация, киноварь) или черный (β-модификация, метациннабарит). При умерением нагревании темнеет и возгоняется, плавится только под избыточным давлением, термически устойчивый. При осаждении из раствора образуется черная модификация. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается в концентрированных кислотах, при нагревании окисляется O_2 воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 594^{10}, $597^{7,11}$, 599^{10}.

$M_r = 232,66$; $d = 8,10$(α); 7,65 (β); $t(\alpha \to \beta) = 344°$ C;
$t_{субл} = 580°$ C; $t_{пл} = 820°$ C (*p*); $рПР^{25} = 44,85$.

1. $HgS_{(т)} + Hg_{(ж)} + 2H_2O \rightleftarrows [Hg_2(H_2O)_2]^{2+} + S^{2-}$; $рПР^{25} = 42,96$.
2. $HgS + 2HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $HgCl_2 + H_2S\uparrow$ (кип.),
   $HgS + 4HI$ (конц.) = $H_2[HgI_4] + H_2S\uparrow$.
3. $3HgS + 4H_2SO_4$ (конц.) = $4SO_2\uparrow + 4H_2O + HgSO_4 \cdot 2HgS\downarrow$.
4. $HgS + 10HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $Hg(NO_3)_2 + H_2SO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$ (кип.),
   $3HgS + 8HNO_3$ (конц.) + $6HCl$ (конц.) = $3HgCl_2 + 3H_2SO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O$.
5. $2HgS + 3O_2 = 2SO_2 + 2HgO$ (200—350° C).
6. $HgS + Fe = Hg + FeS$ (350— 450° C).
7. $4HgS + 4CaO = 4Hg + 3CaS + CaSO_4$ (400—500° C).
8. $HgS + M_2S$ (конц.) = $M_2[HgS_2]$ (M = Na, K).

603. $K_2[HgI_4]$ — ТЕТРАИОДОМЕРКУРАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в малом количестве воды, при сильном разбавлении раствора разлагается с образованием осадка. Не реагирует с разбавленными щелочами. Разлагается концентрированными кислотами и щелочами, реагирует с гидратом аммиака. Получение см. 599^9, 601^4.

$$M_r = 786{,}40.$$

1. $K_2[HgI_4] = 2KI + HgI_2$ (400° C).
2. $K_2[HgI_4] \cdot 2H_2O = K_2[HgI_4] + 2H_2O$ (100° C, вак.).
3. $K_2[HgI_4]_{(p)} = HgI_2\downarrow + 2KI$ (разбавление водой).
4. $K_2[HgI_4] + 4H_2SO_4$ (конц.) $= HgSO_4\downarrow + 2I_2\downarrow + 2SO_2 + 4H_2O + K_2SO_4$.
5. $K_2[HgI_4] + 2KOH$ (конц., гор.) $= HgO\downarrow + 4KI + H_2O$.
6. $2K_2[HgI_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O) = (Hg_2N)I \cdot H_2O\downarrow + 4KI + 3NH_4I + 3H_2O$.

ЭЛЕМЕНТЫ IIIБ-ГРУППЫ

СКАНДИЙ

604. Sc — СКАНДИЙ

Серебристо-белый с желтым оттенком (в виде порошка — серый), мягкий металл. Парамагнитен. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами, при нагревании — с кислородом, хлором, серой, азотом. Получение см. 609^8.

$$M_r = 44{,}956; \quad d = 3{,}02; \quad t_{пл} = 1541° C; \quad t_{кип} \approx 2850° C.$$

1. $2Sc + 6H_2O$ (гор.) $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Sc + 6HCl$ (разб.) $= 2ScCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8Sc + 30HNO_3$ (оч. разб.) $= 8Sc(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2Sc + nH_2 = 2ScH_n$ ($2 < n \le 3$, 450° C).
5. $4Sc + 3O_2 = 2Sc_2O_3$ (200—250° C, сгорание на воздухе),
   $4Sc + 6H_2O + 3O_2 = 4Sc(OH)_3$.
6. $2Sc + 3Cl_2 = 2ScCl_3$ (400° C),
   $2Sc + 3S = Sc_2S_3$ (600—800° C),
   $2Sc + N_2 = 2ScN$ (500—900° C).
7. $Sc + 6NO_2 = Sc(NO_3)_3 + 3NO$ (до 120° C).

605. Sc_2O_3 — ОКСИД СКАНДИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, щелочами. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с концентрированными кислотами, оксидами щелочных металлов

при спекании. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 604^5, 606^1, 607^1, 608^1.

$M_r = 137,91$; $d = 3,864$; $t_{пл} \approx 2450°$ С.

1. $Sc_2O_3 + H_2O_{(ж)} = 2ScO(OH)$ (250—300° С, *p*).
2. $Sc_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= 2ScCl_3 + 3H_2O$ (кип.)
3. $Sc_2O_3 + Na_2O = 2NaScO_2$ (1150—1200° С).
4. $Sc_2O_3 + 2CO_2 + H_2O = 2ScCO_3(OH)$ (комн.).
5. $Sc_2O_3 + 3H_2S = Sc_2S_3 + 3H_2O$ (1000—1150° С).
6. $Sc_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2ScCl_3 + 3CO$ (800—900° С).

606. $Sc(OH)_3$ — ГИДРОКСИД СКАНДИЯ(III)

Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. $604^{1,5}$, $607^{4,5}$, $608^{5,6}$, $609^{4,5}$.

$M_r = 95,98$; $d = 2,65$; $рПР^{25} = 27,06$.

1. $Sc(OH)_3 = ScO(OH) + H_2O$ (250—280° С),
   $2Sc(OH)_3 = Sc_2O_3 + 3H_2O$ (выше 460° С).
2. $Sc(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= ScCl_3 + 3H_2O$.
3. $Sc(OH)_3 + 3NaOH$ (конц., гор.) $= Na_3[Sc(OH)_6]$,
   $Sc(OH)_3 + NaOH = Na[Sc(OH)_4]$ (120—180° С),
   $Sc(OH)_3 + NaOH = NaScO_2 + 2H_2O$ (300—500° С).
4. $Sc(OH)_3 + CO_2 = ScCO_3(OH) + H_2O$ (комн.).

607. $Sc(NO_3)_3$ — НИТРАТ СКАНДИЯ(III)

Белый, расплывается на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами. Получение см. $604^{3,7}$, 605^7.

$M_r = 230,97$; $k_s = 77,4^{(25)}$.

1. $4Sc(NO_3)_3 = 2Sc_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (выше 300° С).
2. $Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O = Sc(NO_3)_2OH \cdot 3H_2O + HNO_3$ (105—145° С),
   $4\{Sc(NO_3)_3 \cdot 4H_2O\} = 2Sc_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2 + 16H_2O$ (выше 220° С).
3. $Sc(NO_3)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 608^3).
4. $Sc(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Sc(NO_3)_3 + 3NaOH = ScO(OH)\downarrow + H_2O + 3NaNO_3$ (кип.).
5. $Sc(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб., хол.] $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $Sc(NO_3)_3 + 2K_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = ScCO_3(OH)\downarrow + 3KNO_3 + KHCO_3$.

608. $Sc_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ СКАНДИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), серной кислоте. Реагирует с водяным паром, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 610^4.

$$M_r = 378{,}10; \quad d = 2{,}579; \quad k_s = 64{,}6^{(12)},\ 32{,}2^{(25)}.$$

1. $Sc_2(SO_4)_3 = Sc_2O_3 + SO_3 + 2SO_2 + O_2$ (выше 600° С).
2. $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O = Sc_2(SO_4)_3 + 5H_2O$ (250—400° С).
3. $2Sc_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3[Sc(SO_4)_2]^-$,
   $[Sc(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Sc(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 4{,}61$.
4. $2Sc_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) $= 4ScSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (520—550° С).
5. $Sc_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $Sc_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

609. $ScCl_3$ — ХЛОРИД СКАНДИЯ(III)

Белый, летучий, расплывается на воздухе, плавится под избыточным давлением Cl_2. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), плохо — в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Получение см. $605^{2,6}$, 606^2, 610^2.

$$M_r = 151{,}32; \quad d = 2{,}39; \quad t_{пл} = 967°\ С\ (p); \quad t_{кип} = 975°\ С; \quad k_s = 70{,}2^{(25)}.$$

1. $ScCl_3 \cdot 6H_2O = Sc(Cl)O + 2HCl + 5H_2O$ (250° С).
2. $ScCl_3 + H_2O = ScCl_2(OH) + HCl$ (кип.).
3. $ScCl_3$ (разб.) $+ 6H_2O = [Sc(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см.608^3).
4. $ScCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $ScCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Sc(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $ScCl_3 + 3HF$ (конц.) $= ScF_3\downarrow + 3HCl$.
7. $ScCl_3 + 3KCl = K_3[ScCl_6]$ (770—820° С).
8. $2ScCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Sc\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

610. Sc_2S_3 — СУЛЬФИД СКАНДИЯ(III)

Желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде — полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 604^6, 605^5.

$$M_r = 186{,}11; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 1700°\ С.$$

1. $Sc_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Sc(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $Sc_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2ScCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Sc_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2Sc(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $3Sc_2S_3 + 15O_2 = 2Sc_2O_3 + Sc_2(SO_4)_3 + 6SO_2$ (350—425° С).

ИТТРИЙ

611. Y — ИТТРИЙ

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с кипящей водой, разбавленными кислотами, при нагревании — с кислородом, хлором, серой, азотом, аммиаком. Получение см. 616[7, 8].

$M_r = 88{,}906$; $d = 4{,}45$; $t_{пл} = 1528$ ° C; $t_{кип} = 3320$° C.

1. $2Y + 6H_2O = 2Y(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$ (кип.).
2. $2Y + 6HCl$ (разб.) $= 2YCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8Y + 30HNO_3$ (оч. разб.) $= 8Y(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2Y + nH_2 = 2YH_n$ ($2 < n \le 3$, выше 315° C).
5. $4Y + 3O_2 = 2Y_2O_3$ (425—760° C, сгорание на воздухе),
   $4Y + 6H_2O + 3O_2 = 4Y(OH)_3$.
6. $2Y + 3Cl_2 = 2YCl_3$ (100—200° C),
   $2Y + 3S = Y_2S_3$ (600—700° C).
7. $2Y + N_2 = 2YN$ (выше 750° C),
   $2Y + 2NH_3 = 2YN + 3H_2$ (450—600° C).
8. $Y + 6NO_2 = Y(NO_3)_3 + 3NO$ (до 140° C).

612. Y_2O_3 — ОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, щелочами. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 611[5], 613[1], 614[1], 615[1].

$M_r = 225{,}81$; $d = 4{,}85$; $t_{пл} = 2430$° C; $t_{кип} \approx 4300$° C.

1. $Y_2O_3 + 3H_2O_{(ж)} = 2Y(OH)_3$ (ниже 350° C, *p*),
   $Y_2O_3 + H_2O_{(ж)} = 2YO(OH)$ (выше 350° C, *p*).
2. $Y_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2YCl_3 + 3H_2O$.
3. $Y_2O_3 + H_2O + 2CO_2 = 2YCO_3(OH)$ (комн.).
4. $Y_2O_3 + 6HF = 2YF_3 + 3H_2O$ (400—500° C),
   $Y_2O_3 + 3H_2S = Y_2S_3 + 3H_2O$ (1050—1200° C).
5. $Y_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2YCl_3 + 3CO$ (750—850° C).

613. $Y(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ИТТРИЯ(III)

Белый с желтоватым оттенком, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 611[1, 5], 612[1], 614[4, 5], 615[5, 6].

$M_r = 139{,}93$; $pПР^{25} = 24{,}50$.

1. $2Y(OH)_3 = Y_2O_3 + 3H_2O$ (выше 200° С),
   $Y(OH)_{3(т)} = YO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (выше 700° С, p, конц. NaOH).
2. $Y(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= YCl_3 + 3H_2O$,
   $2Y(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Y_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.
3. $2Y(OH)_3$ (суспензия) $+ 3CO_2 = Y_2(CO_3)_3\downarrow + 3H_2O$ (комн.).

614. $Y(NO_3)_3$ — НИТРАТ ИТТРИЯ(III)

Белый, расплывается на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует со щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 611[3, 8].

$M_r = 274{,}92$; $d = 2{,}682$ (кр.); $k_s = 96{,}7^{(22,5)}$.

1. $4Y(NO_3)_3 = 2Y_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (выше 420° С).
2. $2\{Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O\} = 2Y(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 10H_2O$ (до 280° С).
3. $Y(NO_3)_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Y(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$ (pH < 7, см. 615[3]).
4. $Y(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,
   $Y(NO_3)_3 + 3NaOH = YO(OH)\downarrow + H_2O + 3NaNO_3$ (кип.).
5. $Y(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Y(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.
6. $Y(NO_3)_3 + Na_3PO_4 = YPO_4\downarrow + 3NaNO_3$.
7. $Y(NO_3)_3 + 2K_2CO_3$ (разб.) $+ H_2O = YCO_3(OH)\downarrow + 3KNO_3 + KHCO_3$.

615. $Y_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИТТРИЯ(III)

Белый, при сильном нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по катиону), плохо растворяется в горячей воде, серной кислоте. Реагирует с водяным паром, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 613[2].

$M_r = 466{,}00$; $d = 2{,}52$; $k_s = 7{,}47^{(16)}, 1{,}99^{(95)}$.

1. $2Y_2(SO_4)_3 = 2Y_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900—1100° С).
2. $Y_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (120—400° С).
3. $Y_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Y(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Y(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Y(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}08$.
4. $2Y_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) $= 4YSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (550—600° С).
5. $Y_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб., хол.) $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
6. $Y_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

616. YCl_3 — ХЛОРИД ИТТРИЯ(III)

Белый, расплывается на воздухе, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (слабый гидролиз по катиону), плохо — в концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 611[2, 6], 612[2, 5], 613[2].

$M_r = 195{,}27$; $d = 2{,}8$; $t_{пл} = 721°$ C; $t_{кип} = 1482°$ C;
$k_s = 75{,}1^{(20)}, 78{,}1^{(80)}$.

1. $YCl_3 \cdot 6H_2O = Y(Cl)O + 5H_2O + 2HCl$ (150— 270° C).
2. YCl_3 (разб.) $+ 8H_2O = [Y(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 615[3]).
3. $YCl_3 + 2H_2O = YCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $YCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $YCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (разб.) $= Y(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $YCl_3 + 3HF$ (конц.) $= YF_3\downarrow + 3HCl$.
7. $YCl_3 + 3Li = Y + 3LiCl$ (250—300° C).
8. $2YCl_{3(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Y\downarrow$ (катод) $+ 2Cl_2\uparrow$ (анод).

617. Y_2S_3 — СУЛЬФИД ИТТРИЯ(III)

Желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде – полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 611[6], 612[4].

$M_r = 274{,}01$; $d = 3{,}87$; $t_{пл} = 1925°$ C.

1. $Y_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Y(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $Y_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2YCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $Y_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2Y(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $2Y_2S_3 + 9O_2 = 2Y_2O_3 + 6SO_2$ (выше 650° C).

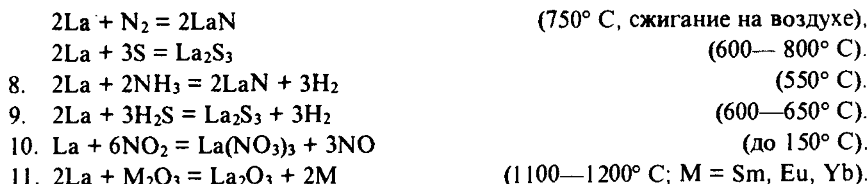
ЛАНТАНОИДЫ

618. La — ЛАНТАН

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), мягкий, пластичный пирофорный металл. Парамагнитен. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами; при нагревании окисляется кислородом, азотом, хлором, серой. Получение см. 623[8, 9].

$M_r = 138{,}906$; $d = 6{,}162$; $t_{пл} = 920°$ C; $t_{кип} = 3450°$ C.

1. $2La + 6H_2O$ (гор.) $= 2La(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2La + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $8La + 30HNO_3$ (оч. разб.) $= 8La(NO_3)_3 + 3NH_4NO_3 + 9H_2O$.
4. $2La + nH_2 = 2LaH_n$ ($2 < n \le 3$, выше 250° C).
5. $4La + 3O_2 = 2La_2O_3$ (450° C, сжигание на воздухе).
6. $4La + 2H_2O + 3O_2 = 4LaO(OH)$.
7. $2La + 3Cl_2 = 2LaCl_3$ (выше 100° C),



$2La + N_2 = 2LaN$ (750° C, сжигание на воздухе),

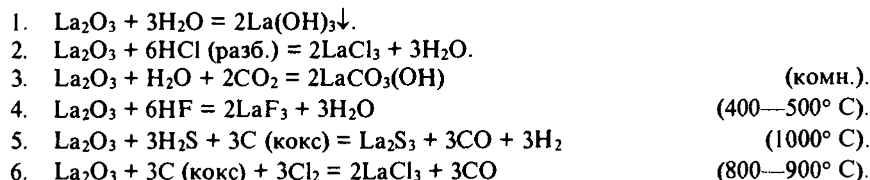
$2La + 3S = La_2S_3$ (600— 800° C).

8. $2La + 2NH_3 = 2LaN + 3H_2$ (550° C).
9. $2La + 3H_2S = La_2S_3 + 3H_2$ (600—650° C).
10. $La + 6NO_2 = La(NO_3)_3 + 3NO$ (до 150° C).
11. $2La + M_2O_3 = La_2O_3 + 2M$ (1100—1200° C; M = Sm, Eu, Yb).

619. La_2O_3 — ОКСИД ЛАНТАНА(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Реакционноспособный; реагирует с водой. Проявляет осно́вные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO_2 и влагу из воздуха. Получение см. 618[5], 620[1], 621[1], 622[1], 624[4].

$M_r = 325{,}81$; $d = 6{,}51$; $t_{пл} = 2280°$ C; $t_{кип} \approx 4200°$ C.

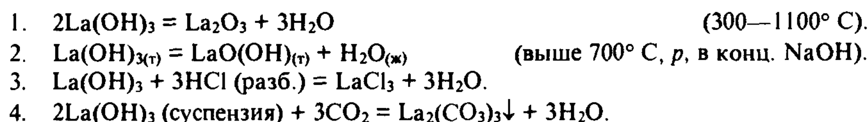


1. $La_2O_3 + 3H_2O = 2La(OH)_3\downarrow$.
2. $La_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2O$.
3. $La_2O_3 + H_2O + 2CO_2 = 2LaCO_3(OH)$ (комн.).
4. $La_2O_3 + 6HF = 2LaF_3 + 3H_2O$ (400—500° C).
5. $La_2O_3 + 3H_2S + 3C$ (кокс) $= La_2S_3 + 3CO + 3H_2$ (1000° C).
6. $La_2O_3 + 3C$ (кокс) $+ 3Cl_2 = 2LaCl_3 + 3CO$ (800—900° C).

620. $La(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ЛАНТАНА(III)

Белый, аморфный, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет осно́вные свойства: реагирует с разбавленными кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 618[1], 621[4, 5], 622[5], 623[4, 5].

$M_r = 189{,}93$; $pПР^{25} = 22{,}44$.

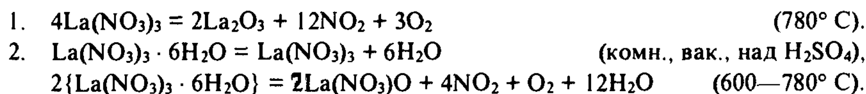


1. $2La(OH)_3 = La_2O_3 + 3H_2O$ (300—1100° C).
2. $La(OH)_{3(т)} = LaO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (выше 700° C, p, в конц. NaOH).
3. $La(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= LaCl_3 + 3H_2O$.
4. $2La(OH)_3$ (суспензия) $+ 3CO_2 = La_2(CO_3)_3\downarrow + 3H_2O$.

621. $La(NO_3)_3$ — НИТРАТ ЛАНТАНА(III)

Белый, расплывается на воздухе, разлагается при нагревании. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), азотной кислоте. Реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 618[3, 10].

$M_r = 324{,}92$; $k_s = 113{,}4^{(25)}$.



1. $4La(NO_3)_3 = 2La_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (780° C).
2. $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = La(NO_3)_3 + 6H_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4),

$2\{La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\} = 2La(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (600—780° C).

3. $La(NO_3)_3$ (разб.) + $8H_2O$ = $[La(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$,

$[La(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [La(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}70$.

4. $La(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) = $La(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$,

$La(NO_3)_3 + 3NaOH = LaO(OH)\downarrow + 3NaNO_3 + H_2O$ (кип.).

5. $La(NO_3)_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O) = La(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$.

6. $2La(NO_3)_3$ (конц.) + $3H_2SO_4$ (конц.) = $La_2(SO_4)_3\downarrow + 6HNO_3$.

7. $La(NO_3)_3 + Na_3PO_4 = LaPO_4\downarrow + 3NaNO_3$.

8. $La(NO_3)_3 + 2Na_2CO_3$ (разб.) + H_2O = $LaCO_3(OH)\downarrow + 3NaNO_3 + NaHCO_3$.

622. $La_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ЛАНТАНА(III)

Белый, при сильном нагревании разлагается без плавления. Плохо растворяется в воде (особенно в горячей), разбавленной серной кислоте. Реагирует с водяным паром, концентрированной серной кислотой, щелочами. Получение см. 621[6], 623[6].

$M_r = 566{,}00$; $d = 3{,}60$; $k_s = 2{,}14^{(25)}, 0{,}96^{(75)}$.

1. $2La_2(SO_4)_3 = 2La_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (1150—1200° C).
2. $La_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (600° C).
3. $2La_2(SO_4)_3 + 2H_2O$ (пар) = $4LaSO_4(OH) + 2SO_2 + O_2$ (500—650° C).
4. $La_2(SO_4)_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) = $2La(HSO_4)_{3(р)}$ (20—45° C).
5. $La_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) = $2La(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

623. $LaCl_3$ — ХЛОРИД ЛАНТАНА(III)

Белый, расплывается на воздухе, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Реагирует с кипящей водой, концентрированной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 618[2, 7], 619[2, 6], 620[3].

$M_r = 245{,}27$; $d = 3{,}842$; $t_{пл} = 862°$ C; $t_{кип} = 1710°$ C;

$k_s = 97{,}2^{(25)}, 170{,}3^{(92)}$.

1. $LaCl_3 \cdot 7H_2O = La(Cl)O + 2HCl + 6H_2O$ (91—400° C).
2. $LaCl_3$ (разб.) + $8H_2O$ = $[La(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 621[3]).
3. $LaCl_3 + 2H_2O = LaCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $LaCl_3 + 3NaOH$ (разб., хол.) = $La(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
5. $LaCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $La(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
6. $2LaCl_3$ (конц.) + $3H_2SO_4$ (конц.) = $La_2(SO_4)_3\downarrow + 6HCl$.
7. $LaCl_3 + 3HF$ (конц.) = $LaF_3\downarrow + 3HCl$.
8. $2LaCl_3 + 3Ca = 2La + 3CaCl_2$ (750—850° C).
9. $2LaCl_{3(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2La$ (катод) + $3Cl_2\uparrow$ (анод).

624. La_2S_3 — СУЛЬФИД ЛАНТАНА(III)

Красновато-желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Во влажном воздухе гидролизуется частично, в горячей воде — полностью; не осаждается из раствора. Разлагается кислотами-неокислителями; реагирует с азотной кислотой, кислородом. Получение см. 618[7,9], 619[5].

$M_r = 374{,}01$; $d = 4{,}911$; $t_{пл} = 2150°$ C; $pПР^{25} = 26{,}28$.

1. $La_2S_3 + 6H_2O$ (гор.) $= 2La(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow$.
2. $La_2S_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2LaCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
3. $La_2S_3 + 30HNO_3$ (конц.) $= 2La(NO_3)_3 + 24NO_2 + 3H_2SO_4 + 12H_2O$.
4. $2La_2S_3 + 9O_2 = 2La_2O_3 + 6SO_2$ (выше 700° C).

625. Ce — ЦЕРИЙ

Серебристо-белый (в виде порошка — серый), тяжелый пластичный парамагнитный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодиой водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, водородом, кислородом, галогенами. Получение см. 627[5], 631[8,9].

$M_r = 140{,}115$; $d = 6{,}668$; $t_{пл} = 804°$ C; $t_{кип} \approx 3450°$ C.

1. $2Ce + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ce(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Ce + 6HCl$ (разб.) $= 2CeCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ce + 4HNO_3$ (разб.) $= Ce(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Ce + nH_2 = 2CeH_n$ ($2 < n \leq 3$, 400—500° C).
5. $Ce + O_2 = CeO_2$ (160—180° C, сжигание на воздухе).
6. $2Ce + 3Cl_2 = 2CeCl_3$ (200° C).
7. $2Ce + 3S = Ce_2S_3$ (400—600° C).
8. $2Ce + N_2 = 2CeN$ (450—500° C).
9. $Ce + 2C$ (графит) $= CeC_2$ (1000° C).

626. Ce_2O_3 — ОКСИД ЦЕРИЯ(III)

Желтый, тяжелый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, поглощает влагу и CO_2 из воздуха. Реагирует с кипящей водой. Проявляет оснóвные свойства: переводится в раствор кислотами. Окисляется кислородом. Получение см. 627[5,6], 628[1], 629[6].

$M_r = 328{,}23$; $d = 6{,}86$; $t_{пл} = 2180°$ C.

1. $Ce_2O_3 + 3H_2O = 2Ce(OH)_3\downarrow$ (кип.).
2. $Ce_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2CeCl_3 + 3H_2O$ (комн.).
3. $Ce_2O_3 + 2CO_2 + H_2O = 2CeCO_3(OH)$ (комн.).
4. $2Ce_2O_3 + O_2 = 4CeO_2$ (400° C).

627. CeO_2 — ОКСИД ЦЕРИЯ(IV)

Церианит. Светло-желтый, тугоплавкий, нелетучий, термически устойчивый. Не реагирует с водой; осаждается в виде кристаллогидрата $CeO_2 \cdot nH_2O$ из щелочиого раствора. В прокалеином виде химически пассивный. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с серной и азотной кислотами, щелочами при спекании. Окислитель; восстанавливается водородом, углеродом, металлами. Получение см. 625^5, 626^4, 629^1, $630^{1,3,5}$.

$M_r = 172,11$; $d = 7,132$; $t_{пл} = 2700° C$ (p); $pПР^{25} = 22,04$.

1. $2CeO_2 + 8HCl$ (конц.) $= 2CeCl_3 + Cl_2 + 4H_2O$ (кип.),
   $2CeO_2 + 6HCl$ (разб.) $+ H_2O_2 = 2CeCl_3 + O_2\uparrow + 4H_2O$ (комн.).
2. $CeO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Ce(SO_4)_2 + 2H_2O$ (кип.),
   $4CeO_2 + 6H_2SO_4$ (разб.) $= 2Ce_2(SO_4)_3\downarrow + O_2 + 6H_2O$ (кип.).
3. $CeO_2 + 3HNO_3$ (конц.) $= Ce(NO_3)_3OH + H_2O$ (кип.).
4. $CeO_2 + 2NaOH = Na_2CeO_3 + H_2O$ (850—900° C).
5. $2CeO_2 + H_2 = Ce_2O_3 + H_2O$ (1250—1400° C),
   $CeO_2 + 2H_2 = Ce + 2H_2O$ (1380° C, кат. Ni).
6. $2CeO_2 + C$ (графит) $= Ce_2O_3 + CO$ (900—1250° C),
   $2CeO_2 + Ca = Ce_2O_3 + CaO$ (900—950° C).

628. $Ce(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ЦЕРИЯ(III)

Белый, аморфный (обладает адсорбционной способностью) или кристаллический. При нагревании разлагается. Не растворяется в воде, не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с кислотами. Восстановитель; окисляется кислородом. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 625^1, 626^1, 629^5, 631^4.

$M_r = 191,14$; $pПР^{25} = 21,19$.

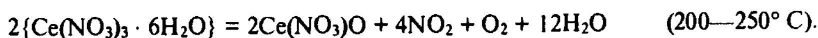
1. $2Ce(OH)_3 = Ce_2O_3 + 3H_2O$ (400—500° C),
   $Ce(OH)_{3(т)} = CeO(OH)_{(т)} + H_2O_{(ж)}$ (750° C, p).
2. $Ce(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= CeCl_3 + 3H_2O$.
3. $Ce(OH)_3 + CO_2 = CeCO_3(OH) + H_2O$ (комн.).
4. $4Ce(OH)_3$ (суспензия) $+ O_2 = 4CeO_2\downarrow + 6H_2O$ (кип.).
5. $4Ce(OH)_3 + Ca(ClO)_2 = 4CeO_2\downarrow + CaCl_2 + 6H_2O$.

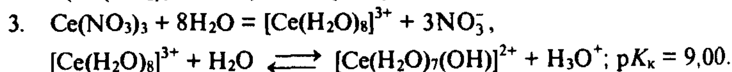
629. $Ce(NO_3)_3$ — НИТРАТ ЦЕРИЯ(III)

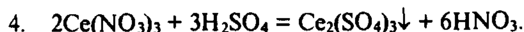
Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), азотной кислоте. Разлагается щелочами. Слабый восстановитель. Получение см. 625^3, 630^6.

$M_r = 326,13$; $k_s = 75,6^{(25)}$, $282,8^{(50)}$.

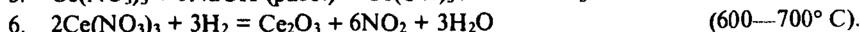
1. $2Ce(NO_3)_3 = 2CeO_2 + 6NO_2 + O_2$ (700—750° C).
2. $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O = Ce(NO_3)_3 + 6H_2O$ (комн., над P_4O_{10}),


$2\{Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O\} = 2Ce(NO_3)O + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (200—250° C).


3. $Ce(NO_3)_3 + 8H_2O = [Ce(H_2O)_8]^{3+} + 3NO_3^-$,
$[Ce(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ce(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}00$.


4. $2Ce(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 = Ce_2(SO_4)_3\downarrow + 6HNO_3$.


5. $Ce(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ce(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.


6. $2Ce(NO_3)_3 + 3H_2 = Ce_2O_3 + 6NO_2 + 3H_2O$ (600—700° C).

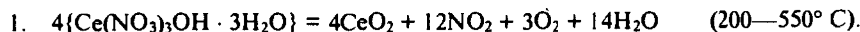

7. $2Ce(NO_3)_3 + 3M_2CO_3$ (разб.) $= Ce_2(CO_3)_3\downarrow + 6MNO_3$ ($M = Na^+, K^+, NH_4^+$).

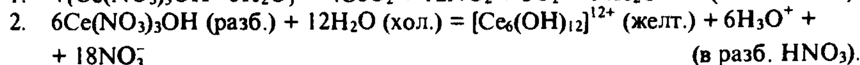

8. $2Ce(NO_3)_3 + K_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = 2Ce(NO_3)_3OH + K_2SO_4 + H_2SO_4$.

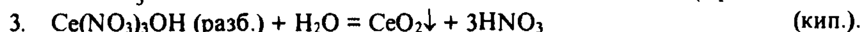
630. $Ce(NO_3)_3OH$ — ГИДРОКСИД-ТРИНИТРАТ ЦЕРИЯ

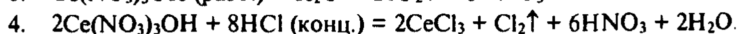
Красный (в виде кристаллогидрата), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной холодной воде, полностью гидролизуется по катиону (без образования осадка). Разлагается кипящей водой, щелочами, концентрированной хлороводородной кислотой. Сильный окислитель в водном растворе. Получение см. 627[3].

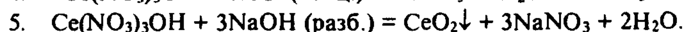
$M_r = 343{,}13$.

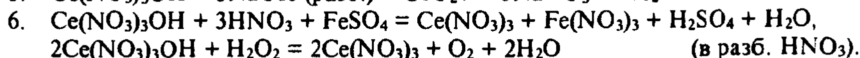

1. $4\{Ce(NO_3)_3OH \cdot 3H_2O\} = 4CeO_2 + 12NO_2 + 3O_2 + 14H_2O$ (200—550° C).


2. $6Ce(NO_3)_3OH$ (разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= [Ce_6(OH)_{12}]^{12+}$ (желт.) $+ 6H_3O^+ +$
$+ 18NO_3^-$ (в разб. HNO_3).


3. $Ce(NO_3)_3OH$ (разб.) $+ H_2O = CeO_2\downarrow + 3HNO_3$ (кип.).


4. $2Ce(NO_3)_3OH + 8HCl$ (конц.) $= 2CeCl_3 + Cl_2\uparrow + 6HNO_3 + 2H_2O$.


5. $Ce(NO_3)_3OH + 3NaOH$ (разб.) $= CeO_2\downarrow + 3NaNO_3 + 2H_2O$.


6. $Ce(NO_3)_3OH + 3HNO_3 + FeSO_4 = Ce(NO_3)_3 + Fe(NO_3)_3 + H_2SO_4 + H_2O$,
$2Ce(NO_3)_3OH + H_2O_2 = 2Ce(NO_3)_3 + O_2 + 2H_2O$ (в разб. HNO_3).

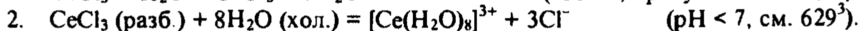
631. $CeCl_3$ — ХЛОРИД ЦЕРИЯ(III)

Белый, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Разлагается кипящей водой, щелочами. Получение см. 625[2, 6], 626[2], 628[2].

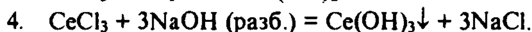
$M_r = 246{,}47$; $d = 3{,}97$; $t_{пл} = 822°$ C; $t_{кип} = 1650°$ C.

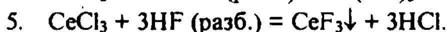

1. $CeCl_3 \cdot 7H_2O = Ce(Cl)O + 2HCl + 6H_2O$ (250° C),


$CeCl_3 \cdot 7H_2O = CeCl_3 + 7H_2O$ (400° C, присутствии NH_4Cl).


2. $CeCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O$ (хол.) $= [Ce(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ ($pH < 7$, см. 629[3]).


3. $CeCl_3 + 2H_2O = CeCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$ (кип.).

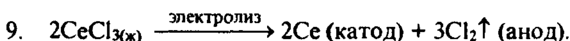

4. $CeCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ce(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.


5. $CeCl_3 + 3HF$ (разб.) $= CeF_3\downarrow + 3HCl$.


6. $2CeCl_3 + 3H_2S = Ce_2S_3 + 6HCl$ (720—750° C).


7. $2CeCl_3 + 4F_2 = 2CeF_4 + 3Cl_2$ (400° C).


8. $2CeCl_3 + 3Ca = 3CaCl_2 + 2Ce$ (550—650° C).


9. $2CeCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Ce$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

632. Pr — ПРАЗЕОДИМ

Белый с желтым оттенком пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, реагирует с кислотами. Ион Pr^{3+} имеет желто-зеленую окраску. Получение см. 633[7], 637[7, 8].

$M_r = 140{,}908$; $d = 6{,}710$; $t_{пл} = 931°$ C; $t_{кип} = 3510°$ C.

1. $2Pr + 6H_2O$ (гор.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Pr + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pr + 6HNO_3$ (конц.) $= Pr(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $12Pr + 11O_2 = 2Pr_6O_{11}$ (350° C, сгорание на воздухе).
5. $2Pr + 3Cl_2 = 2PrCl_3$ (300° C).
6. $2Pr + 3S = Pr_2S_3$ (т.-бур.), $Pr + 2S = PrS_2$ (бур.) [500—800° C].

633. Pr_2O_3 — ОКСИД ПРАЗЕОДИМА(III)

Желто-зеленый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет основные свойства; реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается водородом, кальцием; окисляется кислородом. Получение см. 634[3].

$M_r = 329{,}81$; $d = 6{,}97$; $t_{пл} > 2000°$ C; $t_{кип} \approx 4300°$ C.

1. $Pr_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow$.
2. $Pr_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 3H_2O$.
3. $Pr_2O_3 + H_2 = 2PrO$ (черн.) $+ H_2O$ (1400° C, кат. ThO_2).
4. $3Pr_2O_3 + O_2 = Pr_6O_{11}$ (300° C, p).
5. $Pr_2O_3 + 3H_2S = Pr_2S_3 + 3H_2O$ (1300—1350° C).
6. $Pr_2O_3 + 6NH_4Cl = 2PrCl_3 + 6NH_3 + 3H_2O$ (300° C).
7. $Pr_2O_3 + 3Ca = 2Pr + 3CaO$ (1000—1100° C).

634. Pr_6O_{11} — УНДЕКАОКСИД ГЕКСАПРАЗЕОДИМА

Черно-коричневый, термически устойчивый. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается разбавленными кислотами, реагирует с сильными окислителями. Получение см. 632[4], 633[4], 636[1].

$M_r = 1021{,}44$.

1. $Pr_6O_{11} + 6HCl$ (разб.) $= 2PrCl_3 + 4PrO_2\downarrow + 3H_2O$.
2. $Pr_6O_{11} + 11H_2SO_4$ (конц.) $= Pr_2(SO_4)_3 + 4Pr(SO_4)_2\downarrow + 11H_2O$ (кип.).
3. $Pr_6O_{11} + 2H_2 = 3Pr_2O_3 + 2H_2O$ (500—700° C).
4. $2Pr_6O_{11} + O_2 = 12PrO_2$ (300—400° C, p, кат. Y_2O_3).
5. $3Pr_6O_{11} + NaClO_3 = 18PrO_2 + NaCl$ (до 250° C).
6. $Pr_6O_{11} + 12N_2O_5 + O_3 = 6Pr(NO_3)_4$ (70° C, в нитрометане).

635. PrO_2 — ОКСИД ПРАЗЕОДИМА(IV)

Черно-коричневый, при умеренном нагреваиии разлагается. Не реагирует с водой, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства; реагнрует с кнслотами, щелочами при спекании. Получение см. $634^{1,4,5}$.

$$M_r = 172{,}91; \qquad d = 6{,}82.$$

1. $12PrO_2 = 2Pr_6O_{11} + O_2$ (выше 400° С).
2. $PrO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $= Pr(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.
3. $PrO_2 + 2NaOH = Na_2PrO_3 + H_2O$ (850—900° С).

636. $Pr_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ПРАЗЕОДИМА(III)

Светло-зеленый, прн нагреванни разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концеитрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 634^2.

$$M_r = 570{,}00; \quad d = 3{,}726; \quad k_s = 12{,}6^{(20)},\ 3{,}5^{(80)}.$$

1. $6Pr_2(SO_4)_3 = 2Pr_6O_{11} + 18SO_2 + 7O_2$ (выше 850° С).
2. $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Pr_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (600—650° С).
3. $Pr_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Pr(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Pr(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Pr(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}02$.
4. $Pr_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.
5. $Pr_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Pr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

637. $PrCl_3$ — ХЛОРИД ПРАЗЕОДИМА(III)

Зеленовато-голубой (кристаллогидрат — зеленый), плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается кальцием и электролитически. Получение см. $632^{2,5}$, $633^{2,6}$, 634^1.

$$M_r = 247{,}27; \qquad d = 4{,}02; \qquad t_{пл} = 786°\ С;$$

$$t_{кип} = 1630°\ С; \qquad k_s = 98{,}4^{(25)},\ 141{,}6^{(80)}.$$

1. $PrCl_3 \cdot 7H_2O = Pr(Cl)O + 2HCl + 5H_2O$ (100—350° С).
2. $PrCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Pr(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 636^3).
3. $PrCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Pr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.
4. $PrCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Pr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $PrCl_3 + 3NaF$ (конц., гор.) $= PrF_3\downarrow$ (желт.) $+ 3NaCl$.
6. $2PrCl_3 + 4KrF_2 = 2PrF_4$ (бел.) $+ 3Cl_2 + 4Kr$ (20° С).
7. $2PrCl_3 + 3Ca = 2Pr + 3CaCl_2$ (750—850° С).
8. $2PrCl_{3(ж)} \xrightarrow{электролиз} 2Pr\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод).

638. Nd — НЕОДИМ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Nd^{3+} имеет фиолетово-розовую окраску. Соединения неодима по химическим свойствам подобны соединениям лантаиа. Получение — термическое восстановление Nd_2O_3 кальцием, электролиз раствора $NdCl_3$.

$M_r = 144{,}24$; $d = 7{,}01$; $t_{пл} = 1024°$ C; $t_{кип} = 3080°$ C.

1. $2Nd + 6H_2O$ (гор.) $= 2Nd(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Nd + 6HCl$ (разб.) $= 2NdCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Nd + 6HNO_3$ (конц.) $= Nd(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Nd + 3O_2 = 2Nd_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе).
5. $4Nd + 6H_2O + 3O_2 = 4Nd(OH)_3$.
6. $2Nd + 3Cl_2 = 2NdCl_3$ (300° C).
7. $2Nd + 3S = Nd_2S_3$ (т. зел.) [500—800° C].

639. Pm — ПРОМЕТИЙ

Серебристо-белый пластичный металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{145}Pm. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором. Ион Pm^{3+} имеет ярко-розовую окраску. Миллиграммовые количества прометия образуются при делении ядер ^{235}U в ядерном реакторе. Выделен в виде $PmCl_3$. Получение — восстановление $PmCl_3$ кальцием при нагревании.

$M_r = 144{,}913$; $d = 7{,}26$; $t_{пл} = 1170°$ C; $t_{кип} \approx 3000°$ C.

1. $2Pm + 6H_2O$ (гор.) $= 2Pm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Pm + 6HCl$ (разб.) $= 2PmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pm + 6HNO_3$ (конц.) $= Pm(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Pm + 3O_2 = 2Pm_2O_3$ (фиол.) [300° C, сгорание на воздухе].
5. $4Pm + 6H_2O + 3O_2 = 4Pm(OH)_3$.
6. $2Pm + 3Cl_2 = 2PmCl_3$ (желт.) [250—300° C].

640. Sm — САМАРИЙ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильиый восстановитель; реагирует с водой, кислотами, фтором, хлором, серой. Ион Sm^{2+} имеет оранжево-красную окраску, ион Sm^{3+} — светло-желтую. Получение см. 641^6, 643^1.

$M_r = 150{,}36$; $d = 7{,}47$; $t_{пл} = 1072°$ C; $t_{кип} \approx 1800°$ C.

1. $2Sm + 6H_2O = 2Sm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$ (комн.).
2. $2Sm + 6HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Sm + 6HNO_3$ (конц.) $= Sm(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Sm + 3O_2 = 2Sm_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе),
5. $4Sm + 6H_2O + 3O_2 = 4Sm(OH)_3$.
6. $2Sm + 3Cl_2 = 2SmCl_3$ (300° C).
7. $2Sm + 3S = Sm_2S_3$ (желто-роз.) [500—800° C].

641. Sm_2O_3 — ОКСИД САМАРИЯ(III)

Светло-желтый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами, кислотными оксидами. Восстанавливается лантаном. Получение см. 640^4, 642^1.

$M_r = 348{,}72$; $d = 8{,}347$; $t_{пл} = 2270°$ C.

1. $Sm_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow$.
2. $Sm_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + 3H_2O$.
3. $Sm_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Sm_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Sm_2O_3 + 6HF$ (конц.) $= 2SmF_3\downarrow + 3H_2O$,
   $Sm_2O_3 + 3H_2S = Sm_2S_3 + 3H_2O$ (1200—1300° C).
5. $2Sm_2O_3 + 3CCl_4 = 4SmCl_3 + 3CO_2$ (500—700° C).
6. $Sm_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Sm$ (1100—1200° C).

642. $Sm_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ САМАРИЯ(III)

Светло-желтый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 641^3.

$M_r = 588{,}91$; $d = 2{,}93$ (кр.); $k_s = 2{,}67^{(20)}$, $1{,}99^{(40)}$.

1. $2Sm_2(SO_4)_3 = 2Sm_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 900° C).
2. $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Sm_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (450° C).
3. $Sm_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Sm(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Sm(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Sm(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}81$.
4. $Sm_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Sm_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Sm_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2SmSO_4\downarrow + H_2SO_4$.

643. $SmCl_2$ — ХЛОРИД САМАРИЯ(II)

Красно-коричневый, плавится без разложения, при сильном нагревании разлагается. Растворяется в холодной воде (гидролиза нет) и концентрированной

хлороводородной кислоте (в отсутствие кислорода). Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, растворенным в воде O_2, разбавленными кислотами. Получение см. 644[1, 5].

$M_r = 221{,}27$; $d = 4{,}56$; $t_{пл} = 859°$ C; $t_{кип} = 1950°$ C.

1. $3SmCl_2 = 2SmCl_3 + Sm$ (выше 1000° C, вак.).
2. $6SmCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Sm(OH)_3\downarrow + 4SmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $SmCl_2$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Sm(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$,
   $4[Sm(H_2O)_n]^{2+} + O_2 = 3[Sm(H_2O)_8]^{3+} + OH^- + Sm(OH)_3\downarrow + (4n - 26)H_2O$.
4. $2SmCl_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2SmCl_3 + H_2\uparrow$.

644. $SmCl_3$ — ХЛОРИД САМАРИЯ(III)

Желтый (в виде кристаллогидрата — желто-зеленый), плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, самарием и электролитически. Получение см. 640[2, 6], 641[2, 5], 643[1, 4].

$M_r = 256{,}72$; $d = 4{,}46$; $t_{пл} = 678°$ C; $k_s = 93{,}4^{(20)}, 99{,}9^{(50)}$.

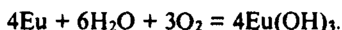
1. $2SmCl_3 = 2SmCl_2 + Cl_2$ (1300° C).
2. $SmCl_3 \cdot 6H_2O = SmCl_3 + 6H_2O$ (выше 110° C, в присутствии NH_4Cl).
3. $SmCl_3$ (разб.) $+ 8H_2O = [Sm(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 642[3]).
4. $SmCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Sm(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $SmCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Sm(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $2SmCl_3 + H_2 = 2SmCl_2 + 2HCl$ (400° C),
   $2SmCl_3 + Sm = 3SmCl_2$ (800° C, атмосфера Ar).
6. $SmCl_3 + 3NaF$ (конц.) $= SmF_3\downarrow + 3NaCl$.
7. $2SmCl_{3(р)} + 2Na_2SO_{4(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2SmSO_4\downarrow$ (катод) $+ 3Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 4NaCl$.

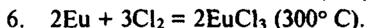
645. Eu — ЕВРОПИЙ

Белый пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, реагирует с ней в щелочной среде. Сильный восстановитель; окисляется горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Eu^{2+} имеет светло-желтую окраску (почти бесцветен), ион Eu^{3+} — светло-розовую (почти бесцветен). Получение см. 647[7].

$M_r = 151{,}965$; $d = 5{,}244$; $t_{пл} = 826°$ C; $t_{кип} = 1440°$ C.

1. $Eu + 2H_2O = Eu(OH)_{2(р)} + H_2\uparrow$ (комн., в атмосфере H_2, конц. NaOH).
2. $2Eu + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
3. $2Eu + 6HCl$ (разб.) $= 2EuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $Eu + 6HNO_3$ (конц.) $= Eu(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$.
5. $4Eu + 3O_2 = 2Eu_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе),


$4Eu + 6H_2O + 3O_2 = 4Eu(OH)_3$.


6. $2Eu + 3Cl_2 = 2EuCl_3$ (300° C).

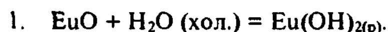

7. $2Eu + 3S = Eu_2S_3$ (бел.) [500° C],

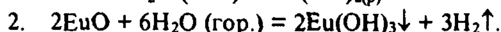

$Eu + Eu_2S_3 = 3EuS$ (кор.-фиол.) [600—1100° C].

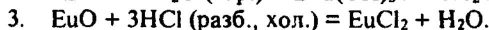
646. EuO — ОКСИД ЕВРОПИЯ(II)

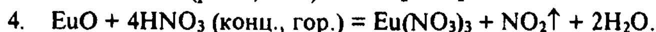
Темно-красный (в виде порошка — коричневый), тугоплавкий, летучий (в вакууме). Проявляет осно́вные свойства: реагирует с холодной водой, кислотами-неокислителями. Окисляется горячей водой, азотной кислотой. Получение см. 647[5].

$$M_r = 167{,}96; \quad d = 8{,}2; \quad t_{пл} = 1700° C.$$


1. $EuO + H_2O$ (хол.) $= Eu(OH)_{2(p)}$.


2. $2EuO + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.

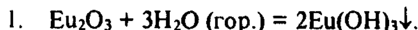

3. $EuO + 3HCl$ (разб., хол.) $= EuCl_2 + H_2O$.

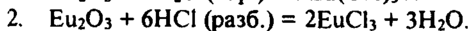

4. $EuO + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= Eu(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2H_2O$.

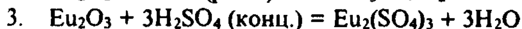
647. Eu_2O_3 — ОКСИД ЕВРОПИЯ(III)

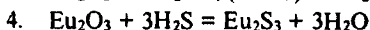
Светло-розовый (почти белый), тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет осно́вные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается углеродом, европием, лантаном, атомным водородом. Получение см. 645[5], 648[1].

$$M_r = 351{,}93; \quad d = 6{,}55; \quad t_{пл} > 2200° C.$$


1. $Eu_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow$.


2. $Eu_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2EuCl_3 + 3H_2O$.


3. $Eu_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Eu_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).


4. $Eu_2O_3 + 3H_2S = Eu_2S_3 + 3H_2O$ (500° C).


5. $Eu_2O_3 + C$ (графит) $= 2EuO + CO$ (1300° C),


$Eu_2O_3 + Eu = 3EuO$ (выше 1220° C, в атмосфере Ar).


6. Eu_2O_3 (суспензия) $+ H_2O + 2H^0$ (Al, конц. NaOH) $= 2Eu(OH)_{2(p)}$.

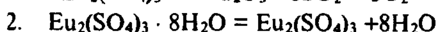

7. $Eu_2O_3 + 2La = La_2O_3 + 2Eu$ (1200° C).

648. $Eu_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ЕВРОПИЯ(III)

Белый (кристаллогидрат — светло-розовый), при прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 647[3].

$$M_r = 592{,}12; \quad d = 4{,}95; \quad k_s = 2{,}1^{(20)},\ 1{,}54^{(40)}.$$


1. $2Eu_2(SO_4)_3 = 2Eu_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (1600° C).


2. $Eu_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Eu_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (375° C).

3. $Eu_2(SO_4)_3$ (разб.) + $16H_2O = 2[Eu(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
$[Eu(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Eu(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7,78$.
4. $Eu_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
$Eu_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Eu_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2EuSO_4\downarrow + H_2SO_4$ (комн.).

649. $EuCl_2$ — ХЛОРИД ЕВРОПИЯ(II)

Белый, плавится без разложения, при сильном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет) и концентрированной хлороводородной кислоте (в отсутствие кислорода). Мягкий восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Медленно окисляется растворенным в воде O_2. Получение см. 646^3, $650^{6,\,7}$.

$M_r = 222,87$; $d = 4,88$; $t_{пл} = 854°$ C; $t_{кип} = 2060°$ C.

1. $3EuCl_2 = 2EuCl_3 + Eu$ (выше 1000° C, вак.).
2. $EuCl_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{\tau} EuCl_2 + 2H_2O$ (300° C, в токе HCl).
3. $6EuCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Eu(OH)_3\downarrow + 4EuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $EuCl_2$ (разб.) + nH_2O (хол.) $= [Eu(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$,
$4[Eu(H_2O)_n]^{2+} + O_2 = 3[Eu(H_2O)_8]^{3+} + OH^- + Eu(OH)_3\downarrow + (4n - 26)H_2O$.
5. $2EuCl_2 + 2HCl$ (разб., гор.) $= 2EuCl_3 + H_2\uparrow$.
6. $EuCl_2 + 2NaF$ (конц., гор.) $= EuF_2\downarrow + 2NaCl$,
$EuCl_2 + Na_2S$ (насыщ., хол.) $= EuS\downarrow + 2NaCl$.
7. $EuCl_2 + Na_2CO_3$ (конц.) $= EuCO_3\downarrow + 2NaCl$.

650. $EuCl_3$ — ХЛОРИД ЕВРОПИЯ(III)

Светло-желтый (кристаллогидрат — белый), при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированной хлороводородной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом и электролитически. Получение см. $645^{3,\,6}$, 647^2, 649^5.

$M_r = 258,32$; $d = 4,89$; $t_{пл} = 626°$ C (разл.).

1. $2EuCl_3 = 2EuCl_2 + Cl_2$ (700—1400° C).
2. $EuCl_3 \cdot 6H_2O = EuCl_3 + 6H_2O$ (400° C, в присутствии NH_4Cl).
3. $EuCl_3$ (разб.) + $8H_2O = [Eu(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 648^3).
4. $EuCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Eu(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
$EuCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) $= Eu(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.
5. $EuCl_3 + 3NaF = EuF_3\downarrow + 3NaCl$.
6. $2EuCl_3 + H_2 = 2EuCl_2 + 2HCl$ (270° C),
$EuCl_{3(р)} + H^0$ (Zn, разб. HCl) $= EuCl_2 + HCl$ (комн.).
7. $2EuCl_{3(р)} \xrightarrow{электролиз} 2EuCl_2$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод),
$2EuCl_{3(р)} + 2Na_2SO_{4(р)} \xrightarrow{электролиз} 2EuSO_4\downarrow$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) + 4NaCl.

651. Gd — ГАДОЛИНИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Gd^{3+} бесцветен. Соединения гадолиния по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Gd_2O_3 кальцием, электролиз раствора $GdCl_3$.

M_r = 157,25; d = 7,886; $t_{пл}$ = 1312° С; $t_{кип}$ = 3272° С.

1. $2Gd + 6H_2O$ (гор.) $= 2Gd(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Gd + 6HCl$ (разб.) $= 2GdCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Gd + 6HNO_3$ (конц.) $= Gd(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Gd + 3O_2 = 2Gd_2O_3$ (300° С, сгорание на воздухе),
   $4Gd + 6H_2O + 3O_2 = 4Gd(OH)_3$.
5. $2Gd + 3Cl_2 = 2GdCl_3$ (300° С).
6. $2Gd + 3S = Gd_2S_3$ (желт.) [500—800° С].

652. Tb — ТЕРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель: реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Tb^{3+} имеет светло-розовую окраску (почти бесцветен). Соединения тербия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Tb_2O_3 кальцием, электролиз раствора $TbCl_3$.

M_r = 158,925; d = 8,234; $t_{пл}$ = 1356° С; $t_{кип}$ = 3073° С.

1. $2Tb + 6H_2O$ (гор.) $= 2Tb(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Tb + 6HCl$ (рвзб.) $= 2TbCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Tb + 6HNO_3$ (конц.) $= Tb(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $8Tb + 7O_2 = 2Tb_4O_7$ (350° С, сжигание на воздухе),
   $Tb_4O_7 + H_2 = 2Tb_2O_3 + H_2O$ (400—500° С).
5. $2Tb + 3Cl_2 = 2TbCl_3$ (300° С).
6. $2Tb + 3S = Tb_2S_3$ (т.-желт.) [500—800° С].

653. Dy — ДИСПРОЗИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Dy^{3+} имеет светло-желтую окраску с зеленоватым оттенком. Соединения диспрозия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Dy_2O_3 кальцием, электролиз раствора $DyCl_3$.

$M_r = 162{,}50$; $d = 8{,}559$; $t_{пл} = 1409°$ C; $t_{кип} = 2587°$ C.

1. $2Dy + 6H_2O$ (гор.) $= 2Dy(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Dy + 6HCl$ (разб.) $= 2DyCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Dy + 6HNO_3$ (конц.) $= Dy(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Dy + 3O_2 = 2Dy_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе)
5. $4Dy + 6H_2O + 3O_2 = 4Dy(OH)_3$.
6. $2Dy + 3Cl_2 = 2DyCl_3$ (300° C).
7. $2Dy + 3S = Dy_2S_3$ (желт.) [500—800° C].

654. Ho — ГОЛЬМИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Ho^{3+} имеет желтую окраску. Соединения гольмия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Ho_2O_3 кальцием, электролиз раствора $HoCl_3$.

$M_r = 164{,}930$; $d = 8{,}799$; $t_{пл} = 1470°$ C; $t_{кип} = 2707°$ C.

1. $2Ho + 6H_2O$ (гор.) $= 2Ho(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Ho + 6HCl$ (разб.) $= 2HoCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Ho + 6HNO_3$ (конц.) $= Ho(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$.
4. $4Ho + 3O_2 = 2Ho_2O_3$ (300° C, сжигание на воздухе),
   $4Ho + 6H_2O + 3O_2 = 4Ho(OH)_3$.
5. $2Ho + 3Cl_2 = 2HoCl_3$ (300° C).
6. $2Ho + 3S = Ho_2S_3$ (кор.) [500—800° C].

655. Er — ЭРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Er^{3+} имеет ярко-розовую окраску. Соединения эрбия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Er_2O_3 кальцием, электролиз раствора $ErCl_3$.

$M_r = 167{,}26$; $d = 9{,}062$; $t_{пл} = 1522°$ C; $t_{кип} = 2857°$ C.

1. $2Er + 6H_2O$ (гор.) $= 2Er(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Er + 6HCl$ (разб.) $= 2ErCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Er + 6HNO_3$ (конц.) $= Er(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Er + 3O_2 = 2Er_2O_3$ (300° C, сгорание на воздухе),
   $4Er + 6H_2O + 3O_2 = 4Er(OH)_3$.
5. $2Er + 3Cl_2 = 2ErCl_3$ (300° C).
6. $2Er + 3S = Er_2S_3$ (желто-кор.) [500—800° C].

656. Tm — ТУЛИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Tm^{3+} имеет светло-зеленую окраску. Соединения тулия по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Tm_2O_3 лантаном.

M_r = 168,934; d = 9,332; $t_{пл}$ = 1545° С; $t_{кип}$ = 1947° С.

1. $2Tm + 6H_2O$ (гор.) = $2Tm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Tm + 6HCl$ (разб.) = $2TmCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Tm + 6HNO_3$ (конц.) = $Tm(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Tm + 3O_2 = 2Tm_2O_3$ (300° С, сгорание на воздухе),
   $4Tm + 6H_2O + 3O_2 = 4Tm(OH)_3$.
5. $2Tm + 3Cl_2 = 2TmCl_3$ (300° С).
6. $2Tm + 3S = Tm_2S_3$ (кор.) [500—800° С).

657. Yb — ИТТЕРБИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Yb^{2+} имеет желто-зеленую окраску, ион Yb^{3+} бесцветен. Получение см. 658[4].

M_r = 173,04; d = 6,760; $t_{пл}$ = 824° С; $t_{кип}$ = 1211° С.

1. $2Yb + 6H_2O$ (гор.) = $2Yb(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Yb + 6HCl$ (разб.) = $2YbCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Yb + 6HNO_3$ (конц.) = $Yb(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $4Yb + 3O_2 = 2Yb_2O_3$ (400° С, сгорание на воздухе),
   $4Yb + 6H_2O + 3O_2 = 4Yb(OH)_3$.
5. $2Yb + 3Cl_2 = 2YbCl_3$ (300° С).
6. $2Yb + 3S = Yb_2S_3$ (желт.) [500—800° С].

658. Yb_2O_3 — ОКСИД ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет осно́вные свойства: реагирует с горячей водой, кислотами. Восстанавливается лантаном. Получение см. 657[4], 659[1].

M_r = 394,08; d = 9,175; $t_{пл}$ = 2430° С; $t_{кип}$ ≈ 4300° С.

1. $Yb_2O_3 + 3H_2O$ (гор.) = $2Yb(OH)_3\downarrow$.
2. $Yb_2O_3 + 3HCl$ (разб.) = $2YbCl_3 + 3H_2O$.

3. $Yb_2O_3 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Yb_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Yb_2O_3 + 2La = 2Yb + La_2O_3$ (1100—1200° C).

659. $Yb_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, при прокаливании разлагается. Умеренио растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается атомным водородом. Получение см. 658[3].

$M_r = 634{,}27$; $d = 3{,}793$; $k_s = 38{,}4^{(20)}$, $6{,}92^{(80)}$.

1. $2Yb_2(SO_4)_3 = 2Yb_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900° C).
2. $Yb_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O = Yb_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ (600° C).
3. $Yb_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 16H_2O = 2[Yb(H_2O)_8]^{3+} + 3SO_4^{2-}$,
   $[Yb(H_2O)_8]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Yb(H_2O)_7(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 7{,}37$.
4. $Yb_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,
   $Yb_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.
5. $Yb_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) $= 2YbSO_4\downarrow + H_2SO_4$.

660. $YbCl_2$ — ХЛОРИД ИТТЕРБИЯ(II)

Белый (в виде кристаллогидрата — желто-зеленый), плавится без разложения, при дальнейшем нагреваиии разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиза нет). Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Получеиие см. 661[1, 6, 7].

$M_r = 243{,}95$; $d = 5{,}08$; $t_{пл} = 702°$ C; $t_{кип} = 2033°$ C.

1. $3YbCl_2 = 2YbCl_3 + Yb$ (выше 1000° C, вак.).
2. $YbCl_2 \cdot 2H_2O = YbCl_2 + 2H_2O$ (300° C, в токе HCl).
3. $6YbCl_2 + 6H_2O$ (гор.) $= 2Yb(OH)_3\downarrow + 4YbCl_3 + 3H_2\uparrow$.
4. $YbCl_2$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Yb(H_2O)_n]^{2+} + 2Cl^-$.
5. $2YbCl_2 + 2HCl$ (разб.) $= 2YbCl_3 + H_2\uparrow$.

661. $YbCl_3$ — ХЛОРИД ИТТЕРБИЯ(III)

Белый, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (слабый гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом и электролитически. Получение см. 657[2, 5], 658[2], 660[1, 5].

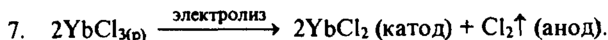
$M_r = 279{,}40$; $d = 5{,}75$(кр.); $t_{пл} = 865°$ C.

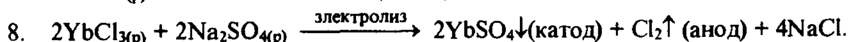
1. $2YbCl_3 = 2YbCl_2 + Cl_2$ (1300—1400° C)
2. $YbCl_3 \cdot 6H_2O = YbCl_3 + 6H_2O$ (180° C, в присутствии NH_4Cl).
3. $YbCl_3$ (разб.) $+8H_2O = [Yb(H_2O)_8]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 659[3]).
4. $YbCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Yb(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,


$YbCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Yb(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.


5. $YbCl_3 + 3NaF$ (конц.) $= YbF_3\downarrow + 3NaCl$.


6. $2YbCl_3 + H_2 = 2YbCl_2 + 2HCl$ (560° C).

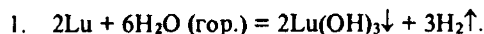

7. $2YbCl_{3(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2YbCl_2$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод).

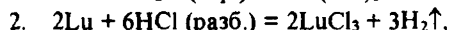

8. $2YbCl_{3(p)} + 2Na_2SO_{4(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2YbSO_4\downarrow$(катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 4NaCl$.

662. Lu — ЛЮТЕЦИЙ

Белый мягкий пластичный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидно-гидроксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстаиовитель; реагирует с горячей водой, кислотами, хлором, серой. Ион Lu^{3+} бесцветен. Соединения лютеция по химическим свойствам подобны соединениям лантана. Получение — термическое восстановление Lu_2O_3 кальцием, электролиз раствора $LuCl_3$.

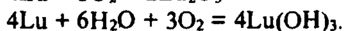
$M_r = 174{,}967$; $d = 9{,}835$; $t_{пл} = 1663°$ C; $t_{кип} = 3412°$ C.


1. $2Lu + 6H_2O$ (гор.) $= 2Lu(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.


2. $2Lu + 6HCl$ (разб.) $= 2LuCl_3 + 3H_2\uparrow$,


$Lu + 6HNO_3$ (коиц.) $= Lu(NO_3)_3 + 3NO_2\uparrow + 3H_2O$.


3. $4Lu + 3O_2 = 2Lu_2O_3$ (400° C, сгорание на воздухе),


$4Lu + 6H_2O + 3O_2 = 4Lu(OH)_3$.


4. $2Lu + 3Cl_2 = 2LuCl_3$ (300° C).

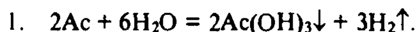

5. $2Lu + 3S = Lu_2S_3$ (св.-желт.) [500—800° C].

АКТИНОИДЫ

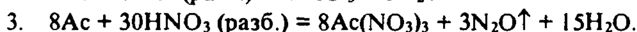
663. Ac — АКТИНИЙ

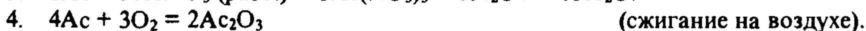
Серебристо-белый тяжелый мягкий радиоактивный металл. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с водой, кислотами. Миллиграммовые количества актиния (наиболее долгоживущий изотоп ^{227}Ac) синтезируют бомбардировкой нейтронами радия в ядерных реакторах. Его выделяют в виде AcF_3. Получение — термическое восстаиовление AcF_3 литием.

$M_r = 227{,}028$; $d = 10{,}07$; $t_{пл} = 1050°$ C; $t_{кип} = 3300°$ C.


1. $2Ac + 6H_2O = 2Ac(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.


2. $2Ac + 6HCl$ (разб.) $= 2AcCl_3 + 3H_2\uparrow$.


3. $8Ac + 30HNO_3$ (разб.) $= 8Ac(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$.


4. $4Ac + 3O_2 = 2Ac_2O_3$ (сжигание на воздухе).


5. $2Ac + 3F_2 = 2AcF_3$ (1300—1350° C).

664. Ac_2O_3 — ОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663[4], 665[1], 666[1].

$M_r = 502{,}05$; $d = 9{,}19$; $t_{пл} \approx 2500°$ C.

1. $Ac_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $= 2AcCl_3 + 3H_2O$.
2. $Ac_2O_3 + 6HF = 2AcF_3 + 3H_2O$ (700° C).
3. $Ac_2O_3 + 3H_2S = Ac_2S_3$ (черн.) $+ 3H_2O$ (1400° C).

665. $Ac(OH)_3$ — ГИДРОКСИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет оснóвные свойства: реагирует с кислотами. Получение см. 663^1, 666^4, 667^4.

$M_r = 278{,}05$; $pПР^{18} = 18{,}68$.

1. $2Ac(OH)_3 = Ac_2O_3 + 3H_2O$ (1100° C).
2. $Ac(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= AcCl_3 + 3H_2O$.
3. $Ac(OH)_3 + 3NH_4Cl = AcCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O$ (до 400—450° C).

666. $Ac(NO_3)_3$ — НИТРАТ АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Вступает в реакции обмена. Получение см. 663^3.

$M_r = 413{,}04$.

1. $4Ac(NO_3)_3 = 2Ac_2O_3 + 12NO_2 + 3O_2$ (600—800° C).
2. $Ac(NO_3)_3 \cdot nH_2O = Ac(NO_3)_3 + nH_2O$ (комн., вак., над H_2SO_4).
3. $Ac(NO_3)_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Ac(H_2O)_n]^{3+} + 3NO_3^-$,
   $[Ac(H_2O)_n]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ac(H_2O)_{n-1}(OH)]^{2+} + H_3O^+$.
4. $Ac(NO_3)_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ac(OH)_3\downarrow + 3NaNO_3$.
5. $2Ac(NO_3)_3 + 6H_2O + 3Na_2S = 2Ac(OH)_3\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaNO_3$.

667. $AcCl_3$ — ХЛОРИД АКТИНИЯ(III)

Белый, при нагревании возгоняется. Умеренно растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается в концентрированных кислотах. Получение см. 663^2, 664^1, $665^{2,3}$.

$M_r = 333{,}39$; $d = 4{,}81$.

1. $AcCl_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{\tau} AcCl_3 + nH_2O$ (300° C, в присутствии NH_4Cl).
2. $AcCl_3$ (разб.) $+ nH_2O = [Ac(H_2O)_n]^{3+} + 3Cl^-$ (pH < 7, см. 666^3).
3. $2AcCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$ (конц.) $= Ac_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).
4. $AcCl_3 + 3NaOH$ (разб.) $= Ac(OH)_3\downarrow + 3NaCl$.

668. Th — ТОРИЙ

Белый пластичный пирофорный металл. Радиоактивен. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в воде, серной, азотной и фтороводородной кислотах; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восста-

новитель; реагирует с водяным паром, горячей концентрированной хлороводородной кислотой, «царской водкой», неметаллами. Получение см. 669[7], 672[7, 8].

M_r = 232,038; d = 11,72; $t_{пл}$ = 1750° C; $t_{кип}$ ≈ 4200° C.

1. $Th + 4H_2O$ (пар) $= Th(OH)_4 + 2H_2$ (150—280° C).
2. $Th + 4HCl$ (конц., гор.) $= ThCl_4 + 2H_2\uparrow$ (в присутствии HF).
3. $3Th + 4HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3ThCl_4 + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $2Th + nH_2 = 2ThH_n$ (выше 200° C, $2 \le n \le 3{,}75$).
5. $Th + O_2 = ThO_2$ (250° C, сгорание на воздухе).
6. $Th + 2E_2 = ThE_4$ (E = F, комн.; E = Cl, 450—500° C).
7. $Th + 2S = ThS_2$ (500—600° C).
8. $3Th + 2N_2 = Th_3N_4$ (1200—1300° C).

669. ThO_2 — ОКСИД ТОРИЯ(IV)

Торианит. Белый, тяжелый, термически устойчивый. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, кислотами (кроме концентрированных серной и азотной кислот), щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается кальцием при нагревании. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 668[5], 670[1], 671[1].

M_r = 264,04; d = 9,7; $t_{пл}$ ≈ 3350° C; $t_{кип}$ ≈ 4400° C.

1. $ThO_2 + 3H_2SO_4$ (конц., гор.) $= [Th(HSO_4)(SO_4)]HSO_4 + 2H_2O$,
   $[Th(HSO_4)(SO_4)]HSO_{4(p)} = Th(SO_4)_2\downarrow + H_2SO_4$ (0° C, разбавление водой).
2. $ThO_2 + 4HNO_3$ (конц.) $= Th(NO_3)_4 + 2H_2O$ (в присутствии HF).
3. $ThO_2 + 4HF = ThF_4 + 2H_2O$ (400—500° C).
4. $ThO_2 + 2Cl_2 + 2CO = ThCl_4 + 2CO_2$ (400—500° C).
5. $ThO_2 + 2H_2S = ThS_2 + 2H_2O$ (1300—1500° C).
6. $ThO_2 + SiO_2 = ThSiO_4$ (1400° C).
7. $ThO_2 + 2Ca = Th + 2CaO$ (950° C, в атмосфере Ar).
8. $ThO_2 + 4KHSO_4 = Th(SO_4)_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (350—400° C).

670. $Th(OH)_4$ — ГИДРОКСИД ТОРИЯ(IV)

Белый, аморфный, при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в воде; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. Поглощает CO_2 из воздуха. Получение см. 668[1], 671[5], 672[4].

M_r = 300,07; $рПР^{25}$ = 43,11.

1. $Th(OH)_4 = ThO_2 + 2H_2O$ (выше 470° C).
2. $Th(OH)_4 + 4HCl$ (разб.) $= ThCl_4 + 4H_2O$.
3. $Th(OH)_4 + 4HF$ (конц.) $= ThF_4\downarrow + 4H_2O$.
4. $Th(OH)_4$ (суспензия) $+ CO_2 = Th(CO_3)O\downarrow + 2H_2O$.

671. $Th(NO_3)_4$ — НИТРАТ ТОРИЯ(IV)

Белый, разлагается при иагреваиии. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону), концентрированных хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена. Получение см. 669[2].

$M_r = 480{,}05$; $d = 2{,}80$ (кр.); $k_s = 190{,}7^{(20)}$.

1. $Th(NO_3)_4 = ThO_2 + 4NO_2 + O_2$ (выше 400° С).
2. $2\{Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O\} = 2Th(NO_3)_2O + 4NO_2 + O_2 + 10H_2O$ (185—270° С),
   $2\{Th(NO_3)_4 \cdot 5H_2O\} + 5N_2O_5 = 2Th(NO_3)_4 + 10HNO_3$ (150—160° С).
3. $Th(NO_3)_4$ (разб.) $+ nH_2O = [Th(H_2O)_n]^{4+} + 4NO_3^-$,
   $[Th(H_2O)_n]^{4+} + H_2O \rightleftharpoons [Th(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}36$,
   $[Th(H_2O)_{n-1}(OH)]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Th(H_2O)_{n-2}(OH)_2]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}30$.
4. $Th(NO_3)_4 + 2H_2O = Th(NO_3)_2(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).
5. $Th(NO_3)_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Th(OH)_4\downarrow + 4NaNO_3$.

672. $ThCl_4$ — ХЛОРИД ТОРИЯ(IV)

Белый, в вакууме летучий, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиоиу), коицентрированной хлороводородной кислоте. Разлагается кипящей водой, щелочами. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 668[2, 3, 6], 669[4].

$M_r = 373{,}85$; $d = 4{,}60$; $t_{пл} = 770°$ С; $t_{кип} = 922°$ С; $k_s = 125^{(0)}$.

1. $ThCl_4 \cdot 8H_2O = ThCl_2O + 2HCl + 7H_2O$ (200—300° С),
   $ThCl_4 \cdot 8H_2O = ThO_2 + 4HCl + 6H_2O$ (650—750° С).
2. $ThCl_4$ (разб.) $+ nH_2O$ (хол.) $= [Th(H_2O)_n]^{4+} + 4Cl^-$ (pH < 7, см. 671[3]).
3. $ThCl_4 + H_2O = ThCl_2O\downarrow + 2HCl$ (кип.).
4. $ThCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Th(OH)_4\downarrow + 4NaCl$.
5. $ThCl_4 + 2KCl = K_2[ThCl_6]$ (700—800° С).
6. $ThCl_4 + Na_2CO_3$ (разб.) $+ 2NaOH = Th(CO_3)O\downarrow + 4NaCl + H_2O$.
7. $ThCl_4 + 4Na = Th + 4NaCl$ (500° С).
8. $ThCl_{4(ж)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Th\downarrow$ (катод) $+ 2Cl_2\uparrow$ (анод).

673. Pa — ПРОТАКТИНИЙ

Светло-серый блестящий ковкий металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{231}Pa. На воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в воде, концентрированных хлороводородной и азотной кислотах; не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель; реагирует с разбавленной хлороводородной кислотой, неметаллами, аммиаком. Образуется при естественном радиоактивном распаде ядер ^{235}U. Получение см. 676[3], 679[1].

$M_r = 231{,}036$; $d = 15{,}37$; $t_{пл} = 1580°$ С; $t_{кип} \approx 4500°$ С.

1. $Pa + 4HCl$ (разб.) $= PaCl_4 + 2H_2\uparrow$.
2. $2Pa + 3H_2 = 2PaH_3$ (250—300° C).
3. $4Pa + 5O_2 = 2Pa_2O_5$ (350° C, сгорание на воздухе).
4. $2Pa + 5F_2 = 2PaF_5$ (200—250° C).
5. $Pa + 2NH_3 = PaN_2 + 3H_2$ (800° C).

674. Pa_2O_5 — ОКСИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, тяжелый, разлагается при очень сильном нагревании. В прокаленном виде малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и фтороводородной кислотами. Восстанавливается водородом. Получение см. 673[3], 675[1].

$M_r = 542{,}07; \quad d = 9{,}0.$

1. $2Pa_2O_5 = 4PaO_2 + O_2$ (1550° C).
2. $Pa_2O_5 + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= 2H_3[Pa(SO_4)_3O] + 3H_2O$.
3. $Pa_2O_5 + 12HF$ (конц., хол.) $= 2H[PaF_6] + 5H_2O$,
   $Pa_2O_5 + 10HF$ (конц.) $= 2PaF_5\downarrow + 5H_2O$ (110° C).
4. $Pa_2O_5 + H_2 = 2PaO_2 + H_2O$ (1500—1550° C),
   $Pa_2O_5 + 8HF + H_2 = 2PaF_4 + 5H_2O$ (350—500° C).
5. $Pa_2O_5 + 5CCl_2O = 2PaCl_5 + 5CO_2$ (300—550° C).

675. $Pa(OH)_5$ — ГИДРОКСИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, аморфный, разлагается при нагревании. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с сильными кислотами. Получение см. 677[3, 5], 678[4], 679[2].

$M_r = 316{,}07; \quad d = 13{,}43.$

1. $2Pa(OH)_5 = Pa_2O_5 + 5H_2O$ (до 475° C).
2. $Pa(OH)_5 + 3HCl$ (разб.) $= PaCl_3O + 4H_2O$.
3. $Pa(OH)_5 + 3H_2SO_4$ (конц.) $= H_3[Pa(SO_4)_3O] + 4H_2O$.
4. $Pa(OH)_5 + 3HNO_3$ (конц.) $= Pa(NO_3)_3O\downarrow + 4H_2O$.

676. PaF_4 — ФТОРИД ПРОТАКТИНИЯ(IV)

Красновато-коричневый, нелетучий, плавится без разложения. Не растворяется в воде, азотной кислоте, «царской водке», гидрате аммиака. Реагирует со щелочами. Окисляется фтором, восстанавливается барием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 674[4].

$M_r = 307{,}03; \quad t_{пл} = 1030°\ C; \quad t_{кип} = 1630°\ C.$

1. $PaF_4 + 4NaOH$ (конц.) $= PaO_2\downarrow + 4NaF + 2H_2O$.
2. $2PaF_4 + F_2 = 2PaF_5$ (700° C).

3. $PaF_4 + 2Ba = Pa + 2BaF_2$ (1400° C).
4. $PaF_4 + MF = M[PaF_5]$ (700—1000° C; M = Li, Na, K).

677. PaF_5 — ФТОРИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Белый, легколетучий, чрезвычайно гигроскопичный. Мало растворяется в холодной воде (с разложением). Не реагирует с азотной кислотой. Полностью гидролизуется в кипящей воде; реагирует с гидратом аммиака, концентрированной фтороводородной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 673[4], 674[3], 676[2].

$M_r = 326{,}03$.

1. $2\{PaF_5 \cdot 2H_2O\} = Pa_2OF_8 + 2HF + H_2O$ (160° C).
2. $2PaF_{5(т)} + 4H_2O$ (хол.) $\rightleftarrows [Pa(OH)_4]^+ + [PaF_6]^- + 4HF$.
3. $PaF_5 + 5H_2O = Pa(OH)_5\downarrow + 5HF$ (кип.).
4. $PaF_5 + HF$ (конц.) $= H[PaF_6]$.
5. PaF_5 (насыщ.) $+ 5(NH_3 \cdot H_2O) = Pa(OH)_5\downarrow + 5NH_4F$.
6. $PaF_5 + 2KF$ (насыщ.) $= K_2[PaF_7]\downarrow$,
   $PaF_5 + 3MF = M_3[PaF_8]$ (1000° C; M = Li, Na),
   $PaF_5 + 4CsF = Cs_4[PaF_9]$ (700—750° C).

678. $PaCl_4$ — ХЛОРИД ПРОТАКТИНИЯ(IV)

Желто-зеленый, летучий, плавится без разложения. Умеренно растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону). Реагирует с кипящей водой, сильными кислотами. Сильный восстановитель; окисляется растворенным в воде O_2, «царской водкой». Получение см. 673[1], 679[4].

$M_r = 372{,}85$; $d = 4{,}68$; $t_{пл} = 680°$ C; $t_{кип} = 850°$ C.

1. $PaCl_4 + 4H_2O$ (хол.) $= [Pa(H_2O)_2(OH)_2]^{2+} + 2H_3O^+ + 4Cl^-$,
   $[Pa(H_2O)_2(OH)_2]^{2+} + 2Cl^- \rightleftarrows [PaCl_2(OH)_2]$ (коллоид) $+ 2H_2O$.
2. $PaCl_4 + H_2O = PaCl_2O\downarrow + 2HCl$ (кип.).
3. $4PaCl_4 + 2H_2O + O_2 = 4PaCl_3O + 4HCl$ (комн.).
4. $4PaCl_4 + O_2 + 16(NH_3 \cdot H_2O) + 2H_2O = 4Pa(OH)_5\downarrow + 16NH_4Cl$ (комн.).
5. $PaCl_4 + 2HCl$ (коиц.) $= H_2[PaCl_6]$ (комн.).
6. $3PaCl_4 + HNO_3$ (конц.) $+ 6HCl$ (конц.) $= 3H[PaCl_6] + NO\uparrow + 2H_2O$.
7. $PaCl_4 + 2(NH_4)_2CO_3$ (разб.) $= Pa(CO_3)_2\downarrow + 4NH_4Cl$.

679. $PaCl_5$ — ХЛОРИД ПРОТАКТИНИЯ(V)

Светло-желтый, низкоплавкий, легколетучий. При сильном нагревании разлагается. Реагирует с водой, сильными кислотами. Очень слабый окислитель. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 674[5].

$M_r = 408{,}30$; $t_{пл} = 301°$ C; $t_{кип} = 420°$ C.

1. $2PaCl_5 = 2Pa + 5Cl_2$ (1000° C, вак.).
2. $PaCl_5 + 5H_2O = Pa(OH)_5\downarrow + 5HCl$.
3. $PaCl_5 + 3HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = Pa(NO_3)_3O\downarrow + 5HCl$.
4. $2PaCl_5 + H_2 = 2PaCl_4 + 2HCl$ (600—800° C),
   $3PaCl_5 + Al = 3PaCl_4 + AlCl_3$ (400—450° C).
5. $PaCl_5 + 2HCl$ (конц.) $+ [Cr(H_2O)_4Cl_2] = H_2[PaCl_6] + [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$,
   $PaCl_5 + 2HCl$ (разб.) $+ [Ti(H_2O)_6]Cl_3 = H_2[PaCl_6] + H_2[TiCl_4(OH)_2] + 4H_2O$.
6. $PaCl_5 + MCl = M[PaCl_6]$ (300—400° C; M = K, Rb, Cs).

680. U — УРАН

Белый металл (в виде порошка — темный); относительно твердый, ковкий, тяжелый, высокоплавкий, высококипящий. Радиоактивный; природный уран представляет собой смесь изотопов ^{238}U (преобладает, период полураспада $4{,}468 \cdot 10^9$ лет), ^{235}U и ^{234}U. На воздухе медленно покрывается сине-серой оксидной пленкой. Пассивируется в концентрированной азотной кислоте. Восстановитель; медленно реагирует с горячей водой, быстро — с кислотами, пероксидом водорода в щелочной среде. При нагревании окисляется водородом, кислородом, азотом, галогенами, серой. Получение см. 687[1, 6], 688[7, 9].

$$M_r = 238{,}029; \quad d = 19{,}04; \quad t_{пл} = 1134° C; \quad t_{кип} \approx 4200° C.$$

1. $U + 2H_2O \xrightarrow{\tau} UO_2\downarrow + 2H_2\uparrow$ (150—200° C, p, примесь UH_3).
2. $U + 4HCl$ (конц.) $= UCl_4 + 2H_2\uparrow$ (примесь UCl_3).
3. $4U + 14HNO_3$ (разб.) $= 4UO_2(NO_3)_2 + 3N_2O\uparrow + 7H_2O$.
4. $U + 2H_2O_2$ (конц.) $= U(OH)_4\downarrow$ (в конц. NaOH).
5. $2U + 3H_2 = 2UH_3$ (100—250° C).
6. $3U + 4O_2 = (U_2^{V}U^{VI})O_8$ (150—500° C, сгорание на воздухе).
7. $U + 2E_2 = UE_4$ (E = F, комн.; E = Cl, 40—60° C).
8. $U \xrightarrow{S} US_3, US_2, U_2S_3, U_3S_5$ (т.-сер.) [500—800° C].

681. UO_2 — ОКСИД УРАНА(IV)

Уранинит. Коричневый с черным оттенком, высокоплавкий, летучий при нагревании. Имеет область гомогенности UO_{2+x} ($-0{,}03 \le x \le 0{,}2$), расширяющуюся при росте температуры. Малореакционноспособный в обычных условиях; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с концентрированной серной кислотой. Окисляется концентрированной азотной кислотой, кислородом, галогенами. Получение см. 680[1], 683[1, 3], 686[1].

$$M_r = 270{,}03; \quad d = 10{,}96; \quad t_{пл} = 2850° C.$$

1. $3UO_2 + 2H_2O$ (пар) $= (U_2^{V}U^{VI})O_8 + 2H_2$ (500—550° C).
2. $UO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} U(SO_4)_2 + 2H_2O$.

3. $UO_2 + 4HNO_3$ (конц.) = $UO_2(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $3UO_2 + O_2 = (U_2^{V}U^{VI})O_8$ (600—750° С).
5. $UO_2 + 3F_2 = UF_6 + O_2$ (выше 500° С).
6. $UO_2 + Cl_2 = (UO_2)Cl_2$ (500° С).

682. UO_3 — ОКСИД УРАНА(VI)

Желто-оранжевый, кристаллический или аморфный, при умеренном нагревании разлагается. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с водой, кислотами, щелочами. Переводится в раствор действием карбонатов щелочных металлов. Получение см. 683[5], 684[1], 685[5].

M_r = 286,03; d = 8,34; 6,80 (аморфн.).

1. $6UO_3 = 2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + O_2$ (450—500° С).
2. $UO_3 + H_2O = UO_2(OH)_2\downarrow$ (кип.).
3. $UO_3 + 2HCl$ (разб.) = $(UO_2)Cl_2 + H_2O$,
   $UO_3 + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $(UO_2)SO_4 + H_2O$,
   $UO_3 + 2HNO_3$ (разб.) = $UO_2(NO_3)_2 + H_2O$.
4. $2UO_3 + 2NaOH$ (конц., гор.) = $Na_2U_2O_7\downarrow$ (желт.) + H_2O,
   $UO_3 + 2NaOH = Na_2UO_4 + H_2O$ (400° С).
5. $2UO_3 + 6F_2 = 2UF_6 + 3O_2$ (выше 500° С).
6. $4UO_3 + 10CCl_4 = 4UCl_5 + 10CCl_2O + O_2$ (100—160° С).
7. $UO_3 + M_2CO_3 = M_2UO_4$ (желт.) + CO_2 (800° С; M = Li, Na, K, Rb, Cs),
   $UO_3 + 3Na_2CO_3$ (конц.) + $H_2O = Na_4[U(CO_3)_3O_2] + 2NaOH$.

683. $(U_2^{V}U^{VI})O_8$ — ОКСИД УРАНА(VI)-ДИУРАНА(V)

Настуран. Темно-зеленый (почти черный), тяжелый, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, разбавленной серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, реагирует со фтором. Восстанавливается водородом, сероводородом. Получение см. 680[6], 681[1,4], 685[1].

M_r = 842,08; d = 8,39.

1. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 = 3UO_2 + O_2$ (900—1500° С, вак.).
2. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) = $U(SO_4)_2 + 2(UO_2)SO_4 + 4H_2O$,
   $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 8HNO_3$ (конц., гор.) = $U(NO_3)_4 + 2UO_2(NO_3)_2 + 4H_2O$.
3. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 2H_2 = 3UO_2 + 2H_2O$ (500—900° С).
4. $3(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 20H_2S = 9US_2$ (черн.) + $20H_2O + 2SO_2$ (выше 1150° С).
5. $2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + O_2 = 6UO_3$ (500—550° С, p).
6. $(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 9F_2 = 3UF_6 + 4O_2$ (выше 500° С).

684. $UO_2(OH)_2$ — ГИДРОКСИД УРАНИЛА

Урановая кислота. Темно-красный кристаллический или желтый аморфный (осажденный). При нагревании разлагается. Не растворяется в воде, не реаги-

рует с разбавленными щелочами. Проявляет амфотерные свойства; реагирует с кислотами, концентрированными щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 682^2, 685^2, 690^2.

$$M_r = 304{,}04; \qquad d = 5{,}926.$$

1. $2UO_2(OH)_2 = U_2O_5(OH)_2$ (или $H_2U_2O_7$) $+ H_2O$ (160° С),
   $UO_2(OH)_2 = UO_3 + 2H_2O$ (350—400° С).
2. $UO_2(OH)_2 \cdot H_2O = UO_2(OH)_2 + H_2O$ (100° С).
3. $UO_2(OH)_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_6O_2]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14{,}70$.
4. $UO_2(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= (UO_2)Cl_2 + 2H_2O$.
5. $2UO_2(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2U_2O_7\downarrow + 3H_2O$.
6. $2UO_2(OH)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 3H_2O$.

685. $UO_2(NO_3)_2$ — НИТРАТ УРАНИЛА

Желтый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), концентрированной азотной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, карбонатами щелочных металлов. Вступает в реакции обмена. Получение см. 680^3.

$$M_r = 394{,}04; \qquad d = 2{,}807 \text{ (кр.)};$$

$$t_{пл} = 59{,}5° \text{ С (кр.)}; \qquad k_s = 119{,}3^{(20)},\ 203^{(80)}.$$

1. $6UO_2(NO_3)_2 = 2(U_2^{V}U^{VI})O_8 + 12UO_2 + 4O_2$ (350—750° С).
2. $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (желто-зел.) $= UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ (170—180° С),
   $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = UO_2(OH)_2\downarrow + 2HNO_3 + 4H_2O$ (50—60° С, в этаноле).
3. $UO_2(NO_3)_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [U(H_2O)_6O_2]^{2+} + 2NO_3^-$,
   $[U(H_2O)_6O_2]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_5O_2(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}16$.
4. $2UO_2(NO_3)_2 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2U_2O_7\downarrow + 4NaNO_3 + 3H_2O$.
5. $2UO_2(NO_3)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2U_2O_7\downarrow + 4NH_4NO_3 + 3H_2O$,
   $(NH_4)_2U_2O_7 = 2UO_3 + 2NH_3 + H_2O$ (250—280° С).
6. $UO_2(NO_3)_2 + 2NH_4HS$ (гор.) $= (UO_2)S\downarrow + 2NH_4NO_3 + H_2S\uparrow$.
7. $UO_2(NO_3)_2 + Na_2CO_3$ (разб.) $= (UO_2)CO_3\downarrow + 2NaNO_3$.

686. $U(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ УРАНА(IV)

Белый, при высокой температуре разлагается. Хорошо растворяется в подкисленной холодной воде (сильный гидролиз по катиону), растворимость уменьшается с ростом температуры. Разлагается кипящей водой, щелочами. Сильный восстановитель; окисляется иодом. Получение см. 681^2, $683^{2,7}$.

$$M_r = 430{,}15; \quad d = 3{,}60 \text{ (кр.)}; \quad k_s = 10{,}9^{(24)},\ 6{,}7^{(63)}.$$

1. $U(SO_4)_2 = UO_2$ (кор.) $+ 2SO_2 + O_2$ (выше 750° С).
2. $U(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ (св.-зел.) $= U(SO_4)_2 + 4H_2O$ (300° С).

3. $U(SO_4)_2$ (разб.) + $8H_2O$ = $[U(H_2O)_8]^{4+}$ (зел.) + $2SO_4^{2-}$ (в оч. разб. H_2SO_4),
$[U(H_2O)_8]^{4+} + H_2O \rightleftarrows [U(H_2O)_7(OH)]^{3+}$ (бур.) + H_3O^+; $pK_к = 1,52$.
4. $U(SO_4)_2 + 3H_2O = U(SO_4)O \cdot 2H_2O\downarrow + H_2SO_4$ (кип.).
5. $U(SO_4)_2$ + 4NaOH (разб.) = $U(OH)_4\downarrow + 2Na_2SO_4$.
6. $U(SO_4)_2$ + 4HF (конц.) = $UF_4\downarrow + 2H_2SO_4$.
7. $U(SO_4)_2 + 2H_2O + I_2 = (UO_2)SO_4 + 2HI + H_2SO_4$ (30—50° С).

687. UF_3 — ФТОРИД УРАНА(III)

Красно-фиолетовый, плавится и кипит без разложеиия, термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде, не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается кипящей водой. Восстанавливается кальцием, окисляется кислородом. Получение см. 688[6].

$M_r = 295,02$; $d = 8,965$; $t_{пл} = 1495°$ С; $t_{кип} = 2300°$ С.

1. $4UF_3 = 3UF_4 + U$ (1200° С, вак.).
2. $2UF_3 + 8H_2O = 2U(OH)_4\downarrow + H_2\uparrow + 6HF\uparrow$ (кип.).
3. $4UF_3 + 6H_2O + O_2 = 4(UOF_2 \cdot H_2O)\downarrow + 4HF\uparrow$ (кип.).
4. $4UF_3$ + 4HF (разб.) + $O_2 = 4UF_4\downarrow + 2H_2O$ (30—50° С).
5. $4UF_3$ + 12NaOH (конц.) + $2H_2O + O_2 = 4U(OH)_4\downarrow$ + 12NaF.
6. $2UF_3 + 3Ca = 2U + 3CaF_2$ (400° С).

688. UF_4 — ФТОРИД УРАНА(IV)

Зеленый, термически устойчивый, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде и разбавленных щелочах, лучше — в азотной кислоте. Разлагается концентрированными щелочами. Восстанавливается водородом, активными металлами. Окисляется фтором, кислородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 680[7], 686[6].

$M_r = 314,02$; $d = 6,72$; $t_{пл} = 1036°$ С; $t_{кип} = 1730°$ С; $k_s = 0,01^{(25)}$.

1. $UF_4 \cdot 2,5H_2O = UF_4 \cdot H_2O + 1,5H_2O$ (100° С),
$UF_4 \cdot 2,5H_2O = UF_4 + 2,5H_2O$ (300—450° С, в атмосфере HF).
2. $3UF_4$ (насыщ.) = $UF_3^+ + [UF_5]^- + UF_4 \rightleftarrows 2UF_3^+ + [UF_6]^{2-}$.
3. UF_4 + 4NaOH (конц.) = $U(OH)_4\downarrow$ + 4NaF.
4. $2UF_4 + O_2 = (UO_2)F_2 + UF_6$ (350—500° С).
5. $UF_4 + F_2 = UF_6$ (450° С),
$2UF_4 + F_2 = 2UF_5$ (до 250° С).
6. $2UF_4 + H_2 = 2UF_3 + 2HF$ (1000° С).
7. $UF_4 + 2M = U + 2MF_2$ (выше 400° С; M = Mg, Ca).
8. $UF_4 \xrightarrow{MF} M[UF_5], M_2[UF_6], M_4[UF_8]$
(в конц. HF; M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+, Ag^+).
9. $UF_4 \xrightarrow{электролиз}$ U (катод) + $2F_2$ (анод) [в расплаве KF].

689. UF_5 — ФТОРИД УРАНА(V)

Светло-желтый (почти белый, α-модификация) или светло-серый (β-модификация). При нагревании возгоняется и подвергается дисмутации. Реакционноспособный; разлагается водой, щелочами. Стабилизируется в растворе за счет комплексообразования. Получение см. 688[5], 690[4, 5].

$$M_r = 333{,}02; \quad d = 5{,}81\,(\alpha),\ 6{,}45\,(\beta);$$

$$t_{пл} = 348°\ C\ (p); \quad t_{кип} = 530°\ C; \quad t\,(\alpha \longrightarrow \beta) = 125°\ C.$$

1. $2UF_5 = UF_4 + UF_6$ (выше 150° С, вак.).
2. $2UF_5 + 2H_2O$ (гор.) $= UF_4\downarrow + (UO_2)F_2 + 4HF$.
3. $2UF_5 + 10NaOH$ (разб.) $= U(OH)_4\downarrow + UO_2(OH)_2\downarrow + 10NaF + 2H_2O$.
4. $UF_5 + MF = M[UF_6]$
   (в конц. HF; $M = H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$).
5. $UF_5 \xrightarrow{MF} M[UF_6], M_2[UF_7], M_3[UF_8]$,
   (150—350° С; $M = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$).

690. UF_6 — ФТОРИД УРАНА(VI)

Белый, легколетучий, термически устойчивый при нагревании и в сухом воздухе. Энергично гидролизуется водой, разлагается щелочами. Сильный окислитель; восстанавливается водородом, бромоводородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 682[5], 683[6], 688[4, 5].

$$M_r = 352{,}02; \quad d = 5{,}060; \quad t_{пл} = 64°\ C\ (p); \quad t_{субл} = 56{,}4°\ C.$$

1. $UF_6 + 2H_2O = (UO_2)F_2 + 4HF$.
2. $UF_6 + 6NaOH$ (разб.) $= UO_2(OH)_2\downarrow + 6NaF + 2H_2O$.
3. $UF_6 + H_2 = UF_4 + 2HF$ (500—600° С).
4. $UF_6 + 2HBr$ (конц.) $= UF_4\downarrow + Br_2 + 2HF$.
5. $UF_6 + UF_4 = 2UF_5$ (100—150° С).
6. $UF_6 \xrightarrow{MF} M[UF_7], M_2[UF_8], M_3[UF_9]$ (250—350° С; M = Na, K, Rb, Cs).

691. Np — НЕПТУНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, пластичный, радиоактивный. Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированных серной и азотной кислотах. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, хлороводородной кислотой, разбавленными серной и азотной кислотами. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Катион Np^{3+} имеет темно-красную окраску, катион Np^{4+} — желто-зеленую. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{237}Np) бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде NpF_3 и NpF_4. Получение — восстановление кальцием или барием этих фторидов при нагревании.

$M_r = 237{,}048$; $d = 20{,}48$; $t_{пл} = 637°$ C; $t_{кип} \approx 4100°$ C.

1. $2Np + 6H_2O$ (гор.) $= 2Np(OH)_3\downarrow$ (красн.) $+ 3H_2\uparrow$,
   $Np + 2H_2O$ (гор.) $+ O_2 = Np(OH)_4\downarrow$ (серо-зел.).
2. $2Np + 6HCl$ (разб.) $= 2NpCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $Np + 4HCl$ (разб.) $+ O_2 = NpCl_4 + 2H_2O$.
3. $2Np + 10HNO_3$ (разб.) $= 2Np(NO_3)_4 + N_2O\uparrow + 5H_2O$,
   $4Np + 4HNO_3$ (разб.) $+ 5O_2 \xrightarrow{\tau} 4(NpO_2)NO_3 + 2H_2O$.
4. $2Np + 3H_2 = 2NpH_3$ (черн.) [выше 50° C, примесь NpH_2],
   $NpH_3 + NH_3 = NpN$ (черн.) $+ 3H_2$ (750—775° C).
5. $Np \xrightarrow{O_2\text{ (сжигаине)}} NpO_2$ (зел.) $\xrightarrow[-NO]{NO_2,\ 450°\text{ C}} (Np_2^{V}Np^{VI})O_8$ (кор.) $\longrightarrow$
   $\xrightarrow[-O_2]{O_3,\ H_2O,\ 150°\text{ C}} NpO_2(OH)_2$ (кор.).
6. $Np \xrightarrow{F_2,\ 200°\text{ C}} NpF_3$ (фиол.) $\xrightarrow{F_2,\ 500°\text{ C}} NpF_4$ (зел.) $\xrightarrow{KrF_2,\ 20°\text{ C}}$
   $\longrightarrow NpF_5$ (роз.) $\xrightarrow{F_2,\ 560—600°\text{ C}} NpF_6$ (оранж.).
7. $Np \xrightarrow{Cl_2,\ 400°\text{ C}} NpCl_4$ (кор.) $\xrightarrow{NpO_2,\ 500°\text{ C}} NpCl_2O$ (кор.),
   $2NpCl_4 + H_2 = 2NpCl_3 + 2HCl$ (450° C).
8. $Np \xrightarrow{S,\ 400°\text{ C}} NpS_3$ (черн.) $\xrightarrow[-S]{500°\text{ C, вак.}} Np_3S_5$ (сер.) $\xrightarrow[-S]{900°\text{ C, вак.}}$
   $\longrightarrow Np_2S_3$ (сер.) $\xrightarrow{Np,\ 1600°\text{ C}} NpS$ (черн.).
9. $8Np + 5LiClO_4 = 4Np_2O_5$ (кор.) $+ 5LiCl$ (260—300° C).
10. $5Np + 28HNO_3$ (разб.) $+ 6KMnO_4 = 5NpO_2(NO_3)_2$ (роз.) $+ 6Mn(NO_3)_2 +$
    $+ 14H_2O + 6KNO_3$,
    $Np + 2HNO_3$ (разб.) $+ KBrO_3 = NpO_2(NO_3)_2 + KBr + H_2O$.
11. $2Np + 14KOH$ (разб.) $+ 7K_2S_2O_6(O_2)$ [гор.] $= 2NpO_3(OH)$ (черн.) $+$
    $+ 14K_2SO_4 + 6H_2O$ (кат. Ag_2O).

692. Pu — ПЛУТОНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный (наиболее устойчивый изотоп ^{244}Pu). Во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Пассивируется в холодной воде, концентрированной серной кислоте, азотной кислоте. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, хлороводородной кислотой, разбавленной серной кислотой. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Катион Pu^{3+} имеет сине-фиолетовую окраску, катион Pu^{4+} – желто-коричневую. Синтезирован бомбардировкой нейтронами урана в ядерном реакторе. Выделен в виде PuF_3 и PuF_4. Получение — восстановление кальцием или литием этих фторидов при нагревании.

$M_r = 244{,}064$; $d = 19{,}86$; $t_{пл} = 640°$ C; $t_{кип} \approx 3350°$ C.

1. $2Pu + 6H_2O$ (гор.) = $2Pu(OH)_3\downarrow$ (гол.) + $3H_2\uparrow$,
$Pu + 2H_2O$ (гор.) + O_2 = $Pu(OH)_4\downarrow$ (зел.).
2. $2Pu + 6HCl$ (разб.) = $2PuCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $Pu + 2Cl_2 = PuCl_4$ (в конц. HCl).
4. $2Pu + 3H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{\tau}$ $Pu_2(SO_4)_3 + 3H_2\uparrow$.
5. $Pu + 4HNO_3$ (разб., гор.) + O_2 $\xrightarrow{\tau}$ $Pu(NO_3)_4 + 2H_2O$,
$Pu + 2HNO_3$ (разб.) + O_3 = $PuO_2(NO_3)_2 + H_2O$.
6. $Pu \xrightarrow{O_2\text{ (сжигание)}} PuO_2$ (желт.) $\xrightarrow{Pu,\ 1500°\ C}$ Pu_2O_3 (черн.) $\longrightarrow$
$\xrightarrow{O_3,\ H_2O,\ 90°\ C}$ $PuO_3 \cdot nH_2O\downarrow$ (красн.).
7. $2Pu + 3H_2 = 2PuH_3$ (черн.) [150—200° C],
$2Pu + N_2 = 2PuN$ (черн.) [1000° C].
8. $Pu \xrightarrow{F_2,\ 150°\ C} PuF_3$ (фиол.) $\xrightarrow{F_2,\ 300—400°\ C}$
$\longrightarrow PuF_4$ (желт.) $\xrightarrow{F_2,\ 700°\ C}$ PuF_6 (бел.).
9. $2Pu + 3Cl_2 = 2PuCl_3$ (зел.) [450° C].
10. $Pu \xrightarrow{S,\ 400—600°\ C} PuS_2$ (черн.) $\xrightarrow[-S]{1200°\ C}$
$\longrightarrow Pu_2S_3$ (сер.) $\xrightarrow[-S]{1400°\ C}$ Pu_5S_7 (сер.) $\xrightarrow[-S]{1800°\ C}$
$\longrightarrow Pu_3S_4$ (сер.) $\xrightarrow{Pu,\ 1600°\ C}$ PuS (желт.).

693. Am — АМЕРИЦИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Сильными окислителями переводится в оксокатионы. Ион Am^{3+} в разбавленном растворе имеет розовую окраску, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{243}Am) бомбардировкой нейтронами плутония в ядерном реакторе. Выделен в виде AmF_3. Получение — восстановление AmF_3 барием при нагревании.

$M_r = 243{,}061$; $d = 11{,}7$; $t_{пл} = 1292°$ C; $t_{кип} = 2880°$ C.

1. $2Am + 6H_2O$ (гор.) = $2Am(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Am + 6HCl$ (разб.) = $2AmCl_3 + 3H_2\uparrow$,
$8Am + 30HNO_3$ (разб.) = $8Am(NO_3)_3 + 3N_2O\uparrow + 15H_2O$.
3. $Am + HNO_3 + 3HF = AmF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2Am + nH_2 = 2AmH_n$ (50—60° C, $n = 2{,}7 \pm 0{,}3$).
5. $Am + O_2 = AmO_2$ (черн.) [сжигание на воздухе],
$2AmO_2 + H_2 = Am_2O_3$ (желт.) + H_2O (600° C).
6. $2Am + 3F_2 = 2AmF_3$ (роз.) [до 200° C],

$Am + 2F_2 = AmF_4$ (оранж.) [выше 400° С].

7. $Am + 2H_2O + 2NaClO = Am(OH)_4\downarrow$ (черн.) $+ 2NaCl$ (в конц. $NaOH$), $Am + 2H_2O_2$ (конц.) $= Am(OH)_4\downarrow$ (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$).
8. $2Am + 2HNO_3 + 4H_2O + 5K_2S_2O_6(O_2)$ [хол.] $= 2(AmO_2)NO_3$ (желт.) $+$ $+ 5K_2SO_4 + 5H_2SO_4$.
9. $Am + 2HNO_3 + 3O_3 = AmO_2(NO_3)_2 + 3O_2\uparrow + H_2O$.

694. Cm — КЮРИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноактивный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Ион Cm^{3+} в растворе бесцветен, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{247}Cm) бомбардировкой нейтронами плутония или америция в ядерном реакторе. Выделен в виде CmF_3. Получение — восстановление CmF_3 барием при нагревании.

$M_r = 247{,}070$; $d = 13{,}51$; $t_{пл} = 1345°$ С; $t_{кип} \approx 3200°$ С.

1. $2Cm + 6H_2O$ (гор.) $= 2Cm(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Cm + 6HCl$ (разб.) $= 2CmCl_3 + 3H_2\uparrow$, $Cm + 4HNO_3$ (разб.) $= Cm(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $2Cm + (2 + x)H_2 = 2CmH_{2+x}$ (200—250° С).
4. $4Cm + 3O_2 = 2Cm_2O_3$ (зел.) [сгорание на воздухе], $3Cm + 2O_3 = 3CmO_2$ (черн.) [650° С].
5. $Cm + HNO_3 + 3HF = CmF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
6. $Cm + 4HNO_3 + 2K_2S_2O_6(O_2) = Cm(NO_3)_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$.

695. Bk — БЕРКЛИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, во влажном воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, разбавленными кислотами. Ион Bk^{3+} в разбавленном растворе имеет зеленую окраску, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{247}Bk) бомбардировкой α-частицами кюрия на ускорителе. Выделен в виде BkF_3. Получение — восстановление BkF_3 литием при нагревании.

$M_r = 247{,}070$; $d = 14{,}8$; $t_{пл} \approx 1050°$ С; $t_{кип} \approx 2630°$ С.

1. $2Bk + 6H_2O$ (гор.) $= 2Bk(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Bk + 6HCl$ (разб.) $= 2BkCl_3 + 3H_2\uparrow$, $Bk + 4HNO_3$ (разб.) $= Bk(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $Bk + O_2 = BkO_2$ (желт.) [сгорание на воздухе], $2BkO_2 + H_2 = Bk_2O_3$ (зел.) $+ H_2O$ (600° С).
4. $Bk + HNO_3 + 3HF = BkF_3\downarrow + NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $Bk + 4HNO_3 + 2NaBrO = Bk(NO_3)_4 + 2NaBr + 2H_2O$.

696. Cf — КАЛИФОРНИЙ

Серебристо-белый металл; тяжелый, мягкий, радиоактивный. Реакционноспособный; реагирует с кислородом, на воздухе покрывается оксидной пленкой. Сильный восстановитель; реагирует с водой, разбавленными кислотами. Ион Cf^{3+} в растворе бесцветен, заметно гидролизуется. Синтезирован (наиболее устойчивый изотоп ^{251}Cf) бомбардировкой кюрия нейтронами в ядерном реакторе. Выделен в виде Cf_2O_3. Получение — восстановление Cf_2O_3 литием при нагревании.

$$M_r = 251{,}080; \quad t_{пл} = 900° C; \quad t_{кип} = 1227° C.$$

1. $2Cf + 6H_2O = 2Cf(OH)_3\downarrow + 3H_2\uparrow$.
2. $2Cf + 6HCl$ (разб.) $= 2CfCl_3 + 3H_2\uparrow$,
   $Cf + 4HNO_3$ (разб.) $= Cf(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$.
3. $4Cf + 3O_2 = 2Cf_2O_3$ (сжигание на воздухе),
   $Cf + O_2 = CfO_2$ (300° C, *p*).
4. $Cf + 4HBr$ (конц.) $+ Zn = CfBr_2$ (желт.) $+ ZnBr_2 + 2H_2\uparrow$.
5. $Cf + 4HNO_3 + 2K_2S_2O_6(O_2) = Cf(NO_3)_4 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$.

697. Es — ЭЙНШТЕЙНИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{252}Es (период полураспада 472 дня). Химический аналог Но. В растворе присутствует в виде иона Es^{3+}, который при действии атомного водорода восстанавливается до иона Es^{2+}. Другие химические свойства не изучены. В микрограммовых количествах Es синтезируют при бомбардировке U, Cf или Bk ядрами дейтерия, гелия или азота на ускорителе. Выделен в форме фторида EsF_3. Получение — высокотемпературное восстановление EsF_3 литием.

$$M_r = 252{,}083; \quad t_{пл} = 860° C.$$

698. Fm — ФЕРМИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{257}Fm (период полураспада 100,5 дня). Химический аналог Er. В растворе присутствует в виде иона Fm^{3+}, который восстанавливается до иона Fm^{2+} при действии атомного водорода. Другие химические свойства не изучены. В микрограммовых количествах Fm синтезирован при бомбардировке Th, U или Pu ядрами Ne, O или C на ускорителе, а также при облучении Cf потоком нейтронов в ядерном реакторе.

$$M_r = 257{,}095.$$

699. Md — МЕНДЕЛЕВИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{258}Md (период полураспада 55 дней). Химический аналог Tm. В растворе присутствует в виде иона Md^{3+}, который при действии сильных восстановителей последовательно переходит в ионы Md^{2+} и Md^{-}. Другие химические свойства не изучены. В микро-

количествах Md синтезирован бомбардировкой U или Pu ядрами Ne на ускорителе.

$$M_r = 258{,}099.$$

700. No — НОБЕЛИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{259}No (период полураспада 58 мин). Химический аналог Yb, устойчивые степени окисления (+II) и (+III). Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах No синтезирован при бомбардировке U, Pu или Cm ядрами Ne, C или O на ускорителе. В 1995 г. Комиссия ИЮПАК окончательно утвердила приведенные выше символ и название элемента 102.

$$M_r = 259{,}101.$$

701. Lr — ЛОУРЕНСИЙ

Радиоактивный металл, наиболее долгоживущий изотоп ^{260}Lr (период полураспада 3 мин). Химический аиалог Lu, характерная степень окисления (+III). Образует летучий хлорид $LrCl_3$. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Lr синтезируют при бомбардировке U, Am, Cm, Bk или Cf ядрами B, C, O или N на ускорителе. В 1995 г. Комиссия ИЮПАК окончательно утвердила приведениые выше символ и название элемента 103.

$$M_r = 260{,}105.$$

ЭЛЕМЕНТЫ IVБ-ГРУППЫ

ТИТАН

702. Ti — ТИТАН

Белый, пластичный (хрупкий — с примесями TiN, TiO_2, TiC), обладает высокой коррозионной стойкостью. В обычных условиях устойчив на воздухе (не тускнеет), при нагревании покрывается оксидно-нитридной пленкой. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Пассивируется в воде, разбавленных серной и азотной кислотах. Не реагирует с разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с водяным паром, хлороводородной и фтороводородной кислотами, концентрированной серной и азотной кислотами, концентрированными щелочами, галогенами, халькогенамн, фосфором, углеродом, кремнием. При умеренном нагревании энергично поглощает водород. Промышленно важен сплав с железом — ферротитан (18—45% Ti). Получение см. 703[11], 710[11], 711[1].

$$M_r = 47{,}88; \quad d = 4{,}51; \quad t_{пл} = 1668°\ C; \quad t_{кип} = 3260°\ C.$$

1. $Ti + 2H_2O$ (пар) $= TiO_2 + 2H_2$ (выше 800° C).
2. $2Ti + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2TiCl_3 + 3H_2\uparrow$.
3. $2Ti + 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Ti_2(SO_4)_3 + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.

4. Ti (порошок) + $4HNO_3$ (конц., гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + H_2O$.
5. $3Ti + 18HF$ (конц.) + $4HNO_3$ (конц., гор.) = $3H_2[TiF_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
6. $Ti + 6HF$ (конц., гор.) = $H_2[TiF_6] + 2H_2\uparrow$.
7. Ti (порошок) + 2NaOH (конц.) + $H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2TiO_3?\downarrow + 2H_2\uparrow$ (кип., p).
8. $Ti \underset{-H_2,\ 450-1000\ °C}{\overset{H_2,\ до\ 400°\ C}{\rightleftarrows}} TiH_2$.
9. $Ti + O_2 = TiO_2$ (600—800° C).
10. $Ti + 2E_2 = TiE_4$ (E = F, 150° C; E = Cl, выше 300° C).
11. $Ti \xrightarrow{E_2} TiE_2, TiE_3, TiE_4$ (100—600° C; E = Br, I).
12. $Ti \xrightarrow{E} TiE, TiE_2, TiE_3, Ti_2E_3$ (400—600° C; E = S, Se, Te).
13. $2Ti + N_2 = 2TiN$ (выше 800° C),
$Ti + P$ (красн.) = TiP (950—1000° C).
14. Ti + C (графит) = TiC (1800—2400° C),
$Ti + 2Si = TiSi_2$ (900—1350° C).

703. TiO_2 — ОКСИД ТИТАНА(IV)

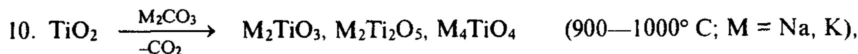
Белый, желтеет при нагревании, термически устойчивый. Существует в трех полиморфных модификациях: α-ромбическая (брукит), β-тетрагональная (анатаз) и γ-тетрагональная (рутил). Из раствора осаждается гидрат $TiO_2 \cdot nH_2O$. Растворяется в расплавах $Na_3[AlF_6]$, $Na_2B_4O_7$ и PbF_2. Химически стоек (особенно прокаленный); не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается горячей концентрированной серной кислотой, фтороводородной кислотой, горячими концентрированными щелочами. При высоких температурах реагирует с карбонатами и оксидами металлов. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, титаном. Получение см. 702[1,9], 704[1], 706[1].

$$M_r = 79{,}88;\quad d = 4{,}14(\alpha),\quad 3{,}90(\beta),\ 4{,}85(\gamma);$$

$$t(\alpha\rightarrow\gamma) = 650°\ C;\quad t(\beta\rightarrow\gamma) = 915°\ C;\quad t_{пл} = 1870°\ C.$$

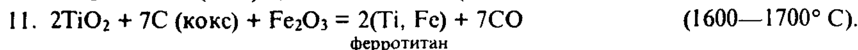
1. $6TiO_2 = 2Ti_3O_5 + O_2$ (1800—2200° C, вак.).
2. $TiO_2 \cdot nH_2O \rightleftharpoons TiO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (комн., вак., над силикагелем).
3. $TiO_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + 2OH^-$; рПР[18] = 29,00.
4. $TiO_2 + 2H_2SO_4(96\%) \xrightarrow{\tau} Ti(SO_4)_2 + 2H_2O$ (180—200° C).
5. $TiO_2 + 6HF$ (конц.) = $H_2[TiF_6] + 2H_2O$.
6. $2TiO_2 + H_2 = Ti_2O_3 + H_2O$ (1000° C, в присутствии $TiCl_4$),
$TiO_2 + H_2 = TiO + H_2O$ (1750° C).
7. $2TiO_2 + CO = Ti_2O_3 + CO_2$ (800° C).
8. $3TiO_2 + Ti = 2Ti_2O_3$ (фиол.) [900—1000° C],
$TiO_2 + Ti = 2TiO$ (желт.) [1400—1500° C].

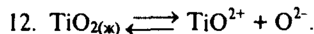

9. $TiO_2 + 2C$ (кокс) $+ 2Cl_2 = TiCl_4 + 2CO$ (600—800° С).


10. $TiO_2 \xrightarrow[-CO_2]{M_2CO_3} M_2TiO_3, M_2Ti_2O_5, M_4TiO_4$ (900—1000° С; М = Na, K),


$TiO_2 + MCO_3 = (MTi)O_3 + CO_2$ (800—1100° С; М = Mg, Ca, Sr, Ba),


$TiO_2 + MO = (TiM)O_3$ (1200—1300° С, М = Pb, Mn, Fe, Co).


11. $2TiO_2 + 7C$ (кокс) $+ Fe_2O_3 = 2(Ti, Fe) + 7CO$ (1600—1700° С).
ферротитан

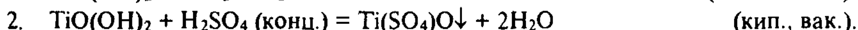

12. $TiO_{2(ж)} \rightleftarrows TiO^{2+} + O^{2-}$.

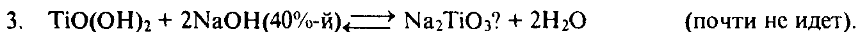
704. $TiO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ТИТАНА

Белый, рентгеноаморфный, при прокаливании разлагается. Из холодного раствора осаждается гидрат $TiO_2 \cdot nH_2O$, после высушивания образуется $TiO(OH)_2$. Свежеосажденный $TiO_2 \cdot nH_2O$ химически активен и легко пептизируется. При продолжительном кипячении водной суспензии образуется $TiO(OH)_2$ вследствие оляции (образование мостиковых связей [Ti—(OH)—Ti]) и оксоляции (образование связей [Ti—O—Ti]), это «старение» осадка снижает химическую активность. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода (качественное обнаружение). Получение см. 706[5—7], 710[1,5].

$M_r = 97,89$.

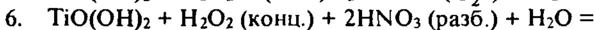

1. $TiO(OH)_2 = TiO_2 + H_2O$ (600—700° С).

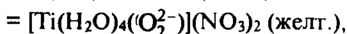

2. $TiO(OH)_2 + H_2SO_4$ (конц.) $= Ti(SO_4)O\downarrow + 2H_2O$ (кип., вак.).

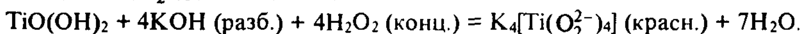

3. $TiO(OH)_2 + 2NaOH(40\%\text{-й}) \rightleftarrows Na_2TiO_3? + 2H_2O$ (почти не идет).


4. $TiO(OH)_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= Ti(NO_3)_2(OH)_{2(р)} + H_2O$.


5. $TiO(OH)_2 + H_2O_2 + (n-2)H_2O = TiO(O_2^{2-}) \cdot nH_2O\downarrow$ (желт.) $[1 \le n \le 2,4]$.


6. $TiO(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (разб.) $+ H_2O =$


$= [Ti(H_2O)_4(O_2^{2-})](NO_3)_2$ (желт.),

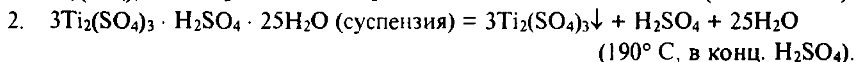

$TiO(OH)_2 + 4KOH$ (разб.) $+ 4H_2O_2$ (конц.) $= K_4[Ti(O_2^{2-})_4]$ (красн.) $+ 7H_2O$.

705. $Ti_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ТИТАНА(III)

Зеленый, при прокаливании разлагается. Очень плохо растворяется в воде, концентрированной серной кислоте (кристаллизуется безводный продукт). Переводится в раствор действием разбавленной серной кислоты, при охлаждении раствора кристаллизуется фиолетовый сольват $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$. Мало реагирует со щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 702[3], 706[8,9].

$M_r = 383,95$.


1. $Ti_2(SO_4)_3 = 2TiO_2 + 2SO_3 + SO_2$ (500—600° С).


2. $3Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 25H_2O$ (суспензия) $= 3Ti_2(SO_4)_3\downarrow + H_2SO_4 + 25H_2O$
(190° С, в конц. H_2SO_4).

3. $Ti_2(SO_4)_3$ (суспензия) = $2Ti(SO_4)O\downarrow + SO_2\uparrow$ (выше 220° C, в конц. H_2SO_4)
4. $Ti_2(SO_4)_3$ (разб.) + $12H_2O = 2[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (фиол.) + $3SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
5. $Ti_2(SO_4)_{3(т)}$ + 6NaOH (разб.) $\rightleftarrows$ $2Ti(OH)_3\downarrow$ (фиол.) + $3Na_2SO_4$.
6. $Ti_2(SO_4)_3 + 2H^0$(Zn, разб. H_2SO_4) $\xrightarrow{\tau}$ $2TiSO_{4(р)}$? + H_2SO_4.
7. $2Ti_2(SO_4)_3 + O_2 + 6H_2O \xrightarrow{\tau} 4TiSO_4(OH)_2 + 2H_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4, кат. Pt),
   $5Ti_2(SO_4)_3 + 12H_2O + 2KMnO_4 = 10TiSO_4(OH)_2 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 +$
   $+ 2H_2SO_4$ (в разб. H_2SO_4).
8. $Ti_2(SO_4)_3 + M_2SO_4$ (насыщ.) + $24H_2O = 2\{MTi(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (красн.) [0° C, в разб. H_2SO_4, M = Rb, Cs].

706. $Ti(SO_4)O$ — ОКСИД-СУЛЬФАТ ТИТАНА

Белый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в холодной подкисленной воде с образованием прозрачного раствора. Плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Кристаллогидрат $Ti(SO_4)O \cdot 2H_2O$ имеет строение $TiSO_4(OH)_2 \cdot H_2O$. Разлагается горячей водой, щелочами, гидратом аммиака, растворами карбонатов и сульфидов щелочных металлов. Восстанавливается железом и цинком в кислотной среде. Получение см. 704^2, 705^3, 711^3.

$$M_r = 159{,}94;\quad t_{пл} = 580°\ C\ (разл.);\quad k_s \approx 74^{(18-20)}.$$

1. $Ti(SO_4)O = TiO_2 + SO_3$ (выше 580° C).
2. $Ti(SO_4)O \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Ti(SO_4)O$ (насыщ.) + $2H_2O$ (в 70%-й H_2SO_4).
3. $Ti(SO_4)O + H_2O$ (влага воздуха) = $TiSO_4(OH)_2$.
4. $Ti(SO_4)O$ (разб.) + $5H_2O$ (хол.) = $[Ti(H_2O)_4(OH)_2]^{2+} + SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
5. $Ti(SO_4)O + 2H_2O$ (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + H_2SO_4$.
6. $Ti(SO_4)O$ + 2NaOH (разб.) = $TiO(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
   $Ti(SO_4)O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $TiO(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
7. $Ti(SO_4)O + Na_2CO_3$ (конц.) + H_2O (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + Na_2SO_4$.
8. $2Ti(SO_4)O + H_2SO_4$ (разб.) + $2H^0$ (Fe, Zn) = $Ti_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.
9. $4Ti(SO_4)O + 2H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{электролиз}$ $2Ti_2(SO_4)_3$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) +
   $+ 2H_2O$.

707. TiF_4 — ФТОРИД ТИТАНА(IV)

Белый, возгоняется при слабом нагревании. Энергично реагирует с водой, щелочами. Восстанавливается цинком. Образует фторокомплексы. Получение см. 702^{10}.

$$M_r = 123{,}87;\quad d = 2{,}798;\quad t_{пл} \approx 400°\ C\ (p);\quad t_{субл} = 285{,}5°\ C.$$

1. $TiF_4 + 3H_2O$ (гор.) = $TiO(OH)_2\downarrow + 4HF$.
2. $TiF_4 + H_2O$ (пар) = $Ti(O)F_2 + 2HF$ (100—120° C).

3. $TiF_4 + 4NaOH$ (разб.) = $TiO(OH)_2\downarrow + 4NaF + H_2O$.
4. $TiF_4 + 2HF$ (конц.) = $H_2[TiF_6]$,

   $H_2[TiF_6]$ (разб.) + $2H_2O \rightleftarrows H_2[Ti(OH)_2F_4] + 2HF$.
5. $TiF_4 + 2MF$ (конц.) = $M_2[TiF_6]\downarrow$ (бел.) ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$).
6. $2TiF_4 + Zn + 6MF = 2M_3[TiF_6]\downarrow + ZnF_2$ (в конц. HF; M = Na, K).

708. $TiCl_2$ — ХЛОРИД ТИТАНА(II)

Черный, термически неустойчивый, чрезвычайно чувствителен к влаге и O_2 воздуха. Плохо растворяется в воде на холоду, реагирует с водой уже при комнатной температуре. Разлагается кислотами, щелочами. Сильный восстановитель. Получение см. $709^{1,8}$, 710^{9}.

$$M_r = 118{,}79; \quad d = 3{,}13; \quad t_{пл} = 1035^\circ C\ (p).$$

1. $2TiCl_2 = TiCl_4 + Ti$ (выше 475° C, вак.).
2. $TiCl_{2(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (0° C),

   $2TiCl_2 + 12H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Ti(H_2O)_5(OH)]Cl_2 + H_2\uparrow$ (комн.).
3. $2TiCl_2 + 2HCl$ (разб.) = $2TiCl_3 + H_2\uparrow$.
4. $TiCl_2 + 2NaOH$ (конц.) = $Ti(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (0° C, в атмосфере H_2),

   $2Ti(OH)_2$ (суспензия) + O_2 (воздух) $\xrightarrow{быстро}$ $2TiO(OH)_2\downarrow$ (комн.).
5. $TiCl_2 + O_2 = TiO_2 + Cl_2$ (комн.).
6. $TiCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Ti(C_5H_5)_2]$ (зел.) + $2NaCl\downarrow$, (кип. в бензоле).

709. $TiCl_3$ — ХЛОРИД ТИТАНА(III)

Темно-фиолетовый, при умеренном нагревании сублимируется, при сильном нагревании разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в воде (гидролиз по катиону), меньше — в концентрированной хлороводородной кислоте. Светло-фиолетовый кристаллогидрат $TiCl_3 \cdot 6H_2O$ является аквакомплексом $[Ti(H_2O)_6]Cl_3$, имеет неустойчивый зеленый изомер $[Ti(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Разлагается щелочами. Сильный восстановитель; окисляется кислородом, диоксидом серы. Очень слабый окислитель; восстанавливается атомным водородом, титаном при высокой температуре. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 702^{2}, 708^{3}, $710^{7-9,14}$.

$$M_r = 154{,}24; \quad d = 2{,}64; \quad t_{пл} = 730^\circ C\ (p).$$

1. $2TiCl_3 = TiCl_4 + TiCl_2$ (440—700° C).
2. $TiCl_3 \cdot 6H_2O\downarrow \rightleftarrows TiCl_3$ (насыщ.) + $6H_2O$ (0° C, в конц. HCl).
3. $TiCl_3$ (разб). + $6H_2O = [Ti(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$,

   $[Ti(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Ti(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 2{,}25$.
4. $TiCl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Ti(OH)_3\downarrow + 3NaCl$ (в атмосфере N_2),

   $2Ti(OH)_3$ (суспензия) + $O_2 \xrightarrow{\tau} 2TiO(OH)_2\downarrow + H_2O_2$.

5. $4TiCl_3 + 4HCl$ (конц.) $+ O_2 + 6H_2O = 4[Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (кат. Pt),
$5TiCl_3 + 8HCl$ (конц.) $+ KMnO_4 + 6H_2O = 5[Ti(H_2O)_2Cl_4] + KCl + MnCl_2$.
6. $4TiCl_3 + 4HCl$ (конц.) $+ SO_2 + 6H_2O = 4[Ti(H_2O)_2Cl_4] + S\downarrow$,
$2TiCl_3 + (NH_3OH)Cl + 2HCl$ (конц.) $+ 4H_2O = 2[Ti(H_2O)_2Cl_4] + NH_4Cl$.
7. $TiCl_3 + 6H_2O + H^0$(Zn, разб. HCl) $\xrightarrow{\tau}$ $[Ti(H_2O)_6]Cl_2 + HCl$.
8. $2TiCl_3 + Ti = 3TiCl_2$ (800—900° C).
9. $TiCl_3$ (конц.) $+ 2KCl$ (конц.) $+ H_2O = K_2[Ti(H_2O)Cl_5]$.
10. $TiCl_3 + 6KX = \underset{\text{синие}}{K_3[TiX_6]} + 3KCl\downarrow$ (в ацетонитриле; $X = CN^-, NCS^-$).

710. $TiCl_4$ — ХЛОРИД ТИТАНА(IV)

Бесцветная низкокипящая жидкость. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Хорошо смешивается с тетрахлоридом углерода, концентрированной хлороводородной кислотой, жидкими $SiCl_4$ и $GeCl_4$. Весьма реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 702^{10}, 703^{9}, 709^{1}.

$M_r = 189{,}69$; $d = 1{,}726^{(20)}$; $t_{пл} = -24{,}1°$ C; $t_{кип} = +136{,}4°$ C.

1. $TiCl_4 + 2H_2O$ (хол.) $= TiCl_2(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
$TiCl_2(OH)_2 + H_2O = TiO(OH)_2\downarrow + 2HCl\uparrow$ (кип.).
2. $TiCl_4 + 2H_2O$ (пар) $= TiO_2 + 4HCl$ (900—950° C).
3. $TiCl_4 + 2H_2O = [Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (в конц. HCl),
$[Ti(H_2O)_2Cl_4]$ (разб.) $+ 2H_2O \rightleftarrows [TiCl_4(OH)_2]^{2-} + 2H_3O^+$.
4. $TiCl_{4(ж)} + 2HCl_{(г)} \rightleftarrows H_2[TiCl_6]$.
5. $TiCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
$TiCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
6. $TiCl_4 + O_2 = TiO_2 + 2Cl_2$ (1000—1200° C).
7. $2TiCl_4 + H_2 = 2TiCl_3 + 2HCl$ (500° C).
8. $3TiCl_4 + Ti = 4TiCl_3$ (500° C),
$TiCl_4 + Ti = 2TiCl_2$ (800—900° C).
9. $TiCl_4 + H^0$(Zn, конц. HCl) $= TiCl_3 + HCl$.
10. $TiCl_4 + 4HI = TiI_4 + 4HCl$ (250° C).
11. $TiCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Ti$ (800—850° C, в атмосфере Ar),
$TiCl_4 + 4NaH = 4NaCl + Ti + 2H_2$ (400—500° C).
12. $TiCl_4 + 2MCl = M_2[TiCl_6]$ (300—350° C, p, $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
13. $TiCl_4 + 6KNCS = K_2[Ti(NCS)_6] + 4KCl\downarrow$ (в ацетонитриле).
14. $2TiCl_4 \xrightarrow{\text{электролиз}} 2TiCl_3$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) [в конц. HCl].

711. TiI_4 — ИОДИД ТИТАНА(IV)

Красно-коричневый, низкоплавкий, легкокипящий. При сильном нагревании

разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с концентрированной серной кислотой, щелочами. Образует иодокомплексы. Получение см. 702[11], 710[10].

$M_r = 555,50$; $d = 4,40$; $t_{пл} = 155°$ C; $t_{кип} = 379,5°$ C.

1. $TiI_4 = Ti + 2I_2$ (550—1100° C).
2. $TiI_4 + 3H_2O = TiO(OH)_2\downarrow + 4HI$ (кип.).
3. $3TiI_4 + 5H_2SO_4$ (конц.) $= 3Ti(SO_4)O\downarrow + 6I_2\downarrow + 2S\downarrow + 5H_2O$ (примеси H_2S, SO_2).
4. $TiI_4 + 4NaOH$ (разб). $= TiO(OH)_2\downarrow + 4NaI + H_2O$.
5. $TiI_4 + 2KI = K_2[TiI_6]$ (красн.) [200° C].

ЦИРКОНИЙ

712. Zr — ЦИРКОНИЙ

Белый, довольно пластичный (хрупкий в присутствии примесей ZrO_2, ZrN, ZrC, ZrH_2), тугоплавкий, высококипящий. На воздухе не тускнеет. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Устойчив к коррозии в химически агрессивных средах. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами (даже в расплаве), гидратом аммиака. Простых аквакатионов не образует. Переводится в раствор действием концентрированной серной кислоты, фтороводородной кислоты, «царской водки». Реагирует с кислородом, галогенами, серой, азотом при нагревании. Слабый восстановитель. Поглощает заметные количества H_2 и O_2. Промышленно важен сплав с железом — ферроцирконий (40% Zr). Получение см. 713[7], 717[6], 719[1].

$M_r = 91,224$; $d = 6,50$; $t_{пл} = 1855°$ C; $t_{кип} \approx 4340°$ C.

1. $Zr + 2H_2O$ (пар) $= ZrO_2 + 2H_2$ (выше 300° C, примесь ZrH_2).
2. $Zr + 4H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $Zr + 4HF$ (конц.) $+ H_2O = H_2[ZrOF_4] + 2H_2\uparrow$.
4. $3Zr + 6HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 4NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $Zr + H_2 \underset{\text{выше } 400°\text{ C}}{\overset{100\text{—}350°\text{ C}}{\rightleftarrows}} ZrH_2$ (сер., точнее ZrH_{2-x}) $[0,1 \le x \le 0,7]$.
6. $Zr + O_2 = ZrO_2$ (200—700° C).
7. Zr (порошок) $+ 2E_2 = ZrE_4$ (200—400° C; E = F, Cl).
8. Zr (порошок) $+ 2Br_2 = ZrBr_4$ (бел.) [380° C].
9. $Zr + 2I_2 = ZrI_4$ (300—500° C, p).
10. $Zr \xrightarrow{S,\ 600-650°\text{ C}} ZrS_3$ (оранж.) $\xrightarrow[-S]{800°\text{ C}} ZrS_2$ (кор.).
11. $2Zr + N_2 = 2ZrN$ (желт.) [700—800° C].

713. ZrO₂ — ОКСИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Бадделеит. Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается в виде желтого гидрата $ZrO_2 \cdot nH_2O$. Химически стой-

кий (особенно в прокаленном виде); ие реагирует с хлороводородной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концеитрированной серной кислотой, переводится в раствор концентрированной фтороводородной кислотой. При высокой температуре галогенируется, реагирует с гидроксидами типичных металлов. Восстанавливается углеродом. Получение см. 712[1,6], 714[1], 715[1], 718[1,2,4].

$$M_r = 123{,}22; \quad d = 5{,}89; \quad t_{пл} = 2700° C; \quad t_{кип} \approx 4300° C.$$

1. $ZrO_2 \cdot nH_2O = ZrO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (140° C).
2. $ZrO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Zr^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 63{,}86$.
3. $ZrO_2 + 2H_2SO_4(60\%) \xrightarrow{\tau} Zr(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.
4. $ZrO_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[ZrOF_4] + H_2O$.
5. $ZrO_2 + C$ (графит) $+ 2E_2 = ZrE_4 + CO_2$ (500—700° C; E = Cl, Br).
6. $ZrO_2 + 2MOH = M_2ZrO_3 + H_2O$. (1000—1100° C; M = Na, K).
7. $ZrO_2 + 2C$ (кокс) $+ Fe = (Zr, Fe) + 2CO$ (1400—1600° C).
   ферроцирконий

714. $ZrO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ЦИРКОНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается в виде желтого гидрата $ZrO_2 \cdot nH_2O$, который при слабом нагревании переходит в $ZrO(OH)_2$. При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 713[1], 717[4], 718[6,7].

$$M_r = 141{,}24; \quad d = 3{,}25.$$

1. $ZrO(OH)_2 = ZrO_2 + H_2O$ (300—600° C).
2. $ZrO(OH)_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows Zr^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 30{,}98$.
3. $ZrO(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= ZrCl_2O_{(р)} + 2H_2O$.
4. $ZrO(OH)_2 + 2H_2SO_4(60\%\text{-я}) = Zr(SO_4)_2\downarrow + 3H_2O$.
5. $ZrO(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Zr(NO_3)_2O_{(р)} + 2H_2O$.
6. $ZrO(OH)_2 + NaOH(30\%\text{-й}) + 4H_2O \rightleftarrows Na[Zr(H_2O)_3(OH)_5]$,

   $ZrO(OH)_2 + 2NaOH(40\%\text{-й}) + H_2O \rightleftarrows Na_2[Zr(OH)_6]$.

715. $ZrSiO_4$ — ОРТОСИЛИКАТ ЦИРКОНИЯ(IV)

Циркон. Белый, при прокаливании разлагается. По-видимому, является двойным оксидом $(ZrSi)O_4$. Не растворяется в воде. Химически стойкий, не разлагается сильными кислотами, частично разлагается в концентрнрованной фтороводородной кислоте, щелочах. При высокой температуре реагирует с гидроксидами и оксидами типичных металлов. Получение см. 718[8].

$$M_r = 183{,}31; \quad d = 4{,}169.$$

1. $ZrSiO_4 = ZrO_2 + SiO_2$ (1540—1900° C).
2. $4ZrSiO_{4(т)} + 24H_2O \rightleftarrows [Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 4H_2SiO_4^{2-}$; $pПР^{25} = 29{,}08$.
3. $ZrSiO_4 + 10HF$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[ZrOF_4] + H_2[SiF_6] + 3H_2O$.
4. $ZrSiO_4 + 5NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O \rightleftarrows Na[Zr(H_2O)_3(OH)_5] + Na_4SiO_4$ (400° C, p).
5. $ZrSiO_4 + 4NaOH = Na_2ZrO_3 + Na_2SiO_3 + 2H_2O$ (580—650° C).
6. $ZrSiO_4 + 2CaO = (CaZr)O_3 + CaSiO_3$ (выше 1100° C).
7. $ZrSiO_4 + 4C$ (кокс) $+ 4Cl_2 = ZrCl_4 + SiCl_4 + 4CO$ (850—1000° C).

716. ZrF_4 — ФТОРИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Белый, при сильном нагревании возгоняется. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидрат $ZrF_4 \cdot 3H_2O$ имеет строение $[Zr_2(H_2O)_6F_6]F_2$. Разлагается горячей водой, концентрированной серной кислотой. Образует фторокомплексы. Получение см. 712^7.

$$M_r = 167{,}22; \quad d = 4{,}6; \quad t_{субл} > 600° C;$$
$$t_{пл} = 910° C\ (p); \quad k_s = 1{,}5^{(25)},\ 1{,}39^{(50)}.$$

1. $ZrF_4 \cdot 3H_2O = ZrF_4 + 3H_2O$ (80—100° C, вак.).
2. $2ZrF_4$ (разб.) $+ 8H_2O = [Zr_2(H_2O)_2(OH)_4F_6]^{2-} + 2H_3O^+ + 2HF$ (комн.),
   $ZrF_4 + 3H_2O = ZrOF_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HF$ (выше 50° C).
3. $ZrF_4 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ H_2O = H_2[Zr(SO_4)_2O] + 4HF\uparrow$.
4. $ZrF_4 + H_2O = H_2[ZrOF_4]$ (в конц. HF).
5. $ZrF_4 + 3MF$ (конц.) $= M_3[ZrF_7]$ ($M = Na^+, NH_4^+$),

$$(NH_4)_3[ZrF_7] \xrightarrow[-NH_4F]{300° C} (NH_4)_2[ZrF_6] \xrightarrow[-NH_4F]{365° C} NH_4[ZrF_5] \xrightarrow[-NH_3,\ -HF]{500\text{-}600° C} ZrF_4.$$

717. $ZrCl_4$ — ХЛОРИД ЦИРКОНИЯ(IV)

Белый, весьма летучий, плавится только под избыточным давлением. Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с кислородом. Восстанавливается типичными металлами, цирконием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 712^7, 713^5, 715^7, 718^1.

$$M_r = 233{,}04; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 437\text{—}438° C\ (p); \quad t_{субл} = 331° C.$$

1. $ZrCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{} ZrCl_3, ZrCl_2, ZrCl$ (выше 1700° C).
2. $ZrCl_4$ (разб.) $+ H_2O$ (хол.) $= ZrCl_2O_{(p)} + 2HCl$.
3. $3ZrCl_4 + 6H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 6HCl$ (в конц. HCl).
4. $ZrCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= ZrO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
   $ZrCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= ZrO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
5. $ZrCl_4 + O_2 = ZrO_2 + 2Cl_2$ (600° C).
6. $ZrCl_4 + 4Na = Zr + 4NaCl$ (500° C, вак.),

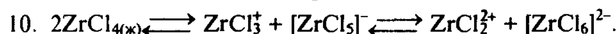

$ZrCl_4 + 2Mg = Zr + 2MgCl_2$ (700° C).


7. $3ZrCl_4 + Zr = 4ZrCl_3$ (зел.) [460—500° C, *p*].


$ZrCl_4 \xrightarrow{Zr,\ 350°\ C} ZrCl_2$ (черн.) $\xrightarrow{Zr,\ 625—800°\ C} ZrCl$ (черн.).


8. $ZrCl_4 + Cl_2O = ZrCl_2O\downarrow + 2Cl_2$ (комн., в жидк. CCl_4).


9. $ZrCl_4 + 2KCl = K_2[ZrCl_6]$ (500° C, *p*).


10. $2ZrCl_{4(ж)} \rightleftarrows ZrCl_3^+ + [ZrCl_5]^- \rightleftarrows ZrCl_2^{2+} + [ZrCl_6]^{2-}$.

718. $ZrCl_2O$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД ЦИРКОНИЯ

Белый, при плавлении разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, значительно меньше — в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат $ZrCl_2O \cdot 8H_2O$ имеет строение $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]Cl_8 \cdot 12H_2O$. Реагирует с горячей водой и водяным паром, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена. Получение см. 714^3, $717^{2,9}$.

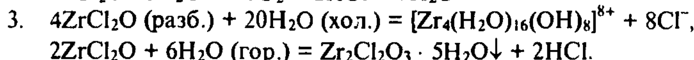
$$M_r = 178{,}13; \quad d = 1{,}91 \text{ (кр.)};$$

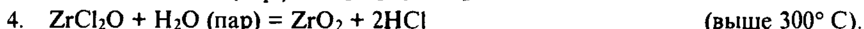
$$t_{пл} = 115° \text{ C (разл.)}; \quad k_s = 51{,}8^{(20)}, 85^{(60)}.$$


1. $2ZrCl_2O = ZrCl_4 + ZrO_2$ (выше 250° C).

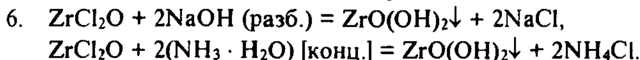

2. $ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrCl_2O + 8H_2O$ (115—150° C),

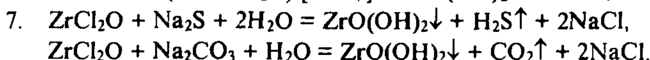

$ZrCl_2O \cdot 8H_2O = ZrO_2 + 2HCl + 7H_2O$ (выше 300° C).


3. $4ZrCl_2O$ (разб.) + $20H_2O$ (хол.) = $[Zr_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$,
$2ZrCl_2O + 6H_2O$ (гор.) = $Zr_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 2HCl$.


4. $ZrCl_2O + H_2O$ (пар) = $ZrO_2 + 2HCl$ (выше 300° C).


5. $3ZrCl_2O + 3H_2O = [Zr_3Cl_3(OH)_6]Cl_3$ (в конц. HCl).


6. $ZrCl_2O + 2NaOH$ (разб.) = $ZrO(OH)_2\downarrow + 2NaCl$,
$ZrCl_2O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $ZrO(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.


7. $ZrCl_2O + Na_2S + 2H_2O = ZrO(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$,
$ZrCl_2O + Na_2CO_3 + H_2O = ZrO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaCl$.

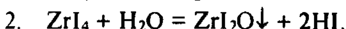

8. $ZrCl_2O + Na_4SiO_4 + 2HCl$ (разб.) = $ZrSiO_4\downarrow + 4NaCl + H_2O$.

719. ZrI_4 — ИОДИД ЦИРКОНИЯ(IV)

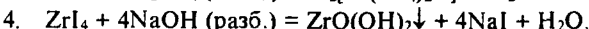
Желто-оранжевый, при умеренном нагревании летучий, при прокаливании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами, щелочами, аммиаком при высокой температуре. Получение см. 712^9.

$$M_r = 598{,}84; \quad d = 4{,}76; \quad t_{пл} = 500° \text{ C } (p); \quad t_{субл} = 418° \text{ C}.$$


1. $ZrI_4 = Zr + 2I_2$ (1300—1400° C).


2. $ZrI_4 + H_2O = ZrI_2O\downarrow + 2HI$.


3. $ZrI_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) = $H_2[Zr(SO_4)_2O] + 2I_2\downarrow + 2SO_2 + 3H_2O$.


4. $ZrI_4 + 4NaOH$ (разб.) = $ZrO(OH)_2\downarrow + 4NaI + H_2O$.


5. $2ZrI_4 + 2NH_3 = 2ZrN + 3H_2 + 4I_2$ (1000° C).

ГАФНИЙ. РЕЗЕРФОРДИЙ

720. Hf — ГАФНИЙ

Белый, достаточно тяжелый, более твердый, чем цирконий; тугоплавкий, высококипящий. На воздухе не тускнеет. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Устойчив к коррозии в химически агрессивных средах. Не реагирует с водой, хлороводородной кислотой, щелочами (даже в расплаве), гидратом аммиака. Переводится в раствор концентрированными серной и фтороводородной кислотами, «царской водкой». Окисляется кислородом при высокой температуре (медленнее, чем цирконий), реагирует с галогенами, серой, азотом. Получение см. 724^{6}, 726^{1}.

$M_r = 178{,}49$; $d = 13{,}29$; $t_{пл} = 2230°$ C; $t_{кип} \approx 4620°$ C.

1. $Hf + 2H_2O$ (пар) $= HfO_2 + 2H_2$ (300° C, примесь HfH_2).
2. $Hf + 4H_2SO_4$ (конц.) $= H_2[Hf(SO_4)_2O] + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
3. $3Hf + 6HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 4NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $Hf + 4HF$ (конц.) $+ H_2O = H_2[HfOF_4] + 2H_2\uparrow$.
5. $Hf + H_2 \underset{\text{выше } 400° C}{\overset{100-350° C}{\rightleftarrows}} HfH_2$ (сер.).
6. $Hf + O_2 = HfO_2$ (700° C).
7. Hf (порошок) $+ 2E_2 = HfE_4$ (200—400° C; E = F, Cl).
8. $Hf + 2Br_2 = HfBr_4$ (бел.) [320—350° C].
9. $Hf + 2I_2 = HfI_4$ (300—500° C, p).
10. $Hf \xrightarrow{S,\ 600-650° C} HfS_3$ (оранж.) $\xrightarrow[-S]{800° C} HfS_2$ (кор.).
11. $2Hf + N_2 = 2HfN$ (кор.) [700—800° C].

721. HfO_2 — ОКСИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Из раствора осаждается желтый гидрат $HfO_2 \cdot nH_2O$, при нагревании переходит в $HfO(OH)_2$. Химически стойкий, особенно в прокаленном виде. Не реагирует с хлороводородной и азотной кислотами, щелочами в растворе, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной серной кислотой, переводится в раствор действием концентрированной фтороводородной кислоты. При высокой температуре галогенируется, реагирует с гидроксидами типичных металлов. Восстанавливается углеродом. Получение см. $720^{1,6}$, 722^{1}, 724^{5}, $725^{1,2,4}$.

$M_r = 210{,}49$; $d = 9{,}68$; $t_{пл} = 2790°$ C; $t_{кип} \approx 5400°$ C.

1. $HfO_2 \cdot nH_2O = HfO(OH)_2 + (n-1)H_2O$ (140—200° C).
2. $HfO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Hf^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 63{,}94$.
3. $HfO_2 + 2H_2SO_4(60\%\text{-я}) \xrightarrow{\tau} Hf(SO_4)_2\downarrow + 2H_2O$.

4. $HfO_2 + 4HF$ (конц.) $= H_2[HfOF_4] + H_2O$.
5. $HfO_2 + C$ (графит) $+ 2E_2 = HfE_4 + CO_2$ (выше 500° C; E = Cl, Br),
$HfO_2 + 4HF = HfF_4 + 2H_2O$ (500—550° C).
6. $HfO_2 + 2MOH = M_2HfO_3 + H_2O$ (1000—1100° C; M = Na, K).

722. $HfO(OH)_2$ — ДИГИДРОКСИД-ОКСИД ГАФНИЯ

Белый, рентгеноаморфный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается желтый гидрат $HfO_2 \cdot nH_2O$, при нагревании переходит в $HfO(OH)_2$. При стоянии под раствором теряет химическую активность («стареет»), в особых условиях пептизируется щелочами. Разлагается кислотами. Получение см. 721[1], 724[4], 725[6,7], 726[4].

$M_r = 228,50$.

1. $HfO(OH)_2 = HfO_2 + H_2O$ (600—1000° C).
2. $HfO(OH)_{2(т)} + H_2O \rightleftarrows Hf^{IV} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 28,90$.
3. $HfO(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= HfCl_2O_{(p)} + 2H_2O$.
4. $HfO(OH)_2 + 2H_2SO_4$ (60%-я) $= Hf(SO_4)_2\downarrow + 3H_2O$,
$HfO(OH)_2 + 2HNO_3$ (разб.) $= Hf(NO_3)_2O_{(p)} + 2H_2O$.
5. $HfO(OH)_2 + NaOH$ (30%-й) $+ 4H_2O \rightleftarrows Na[Hf(H_2O)_3(OH)_5]$,
$HfO(OH)_2 + 2NaOH$ (40%-й) $+ H_2O \rightleftarrows Na_2[Hf(OH)_6]$.

723. HfF_4 — ФТОРИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, при нагревании возгоняется. Не растворяется в холодной воде. Кристаллогидрат $HfF_4 \cdot 3H_2O$ имеет строение $[Hf_2(H_2O)_6F_6]F_2$. Разлагается горячей водой, концентрированной серной кислотой. Образует фторокомплексы. Получение см. 720[7], 721[5], 724[9].

$M_r = 254,48$; $d = 7,13$; $t_{субл} > 970°$ C;
$t_{пл} \approx 1020°$ C (p); $pПР^{25} = 24,52$.

1. $HfF_4 \cdot 3H_2O = HfF_4 + 3H_2O$ (80—100° C, вак.).
2. $HfF_4 + 3H_2O = HfOF_2 \cdot 2H_2O\downarrow + 2HF$ (выше 70° C).
3. $HfF_4 + 2H_2SO_4$ (конц., гор.) $+ H_2O = H_2[Hf(SO_4)_2O] + 4HF\uparrow$.
4. $HfF_4 + H_2O = H_2[HfOF_4]$ (в конц. HF).
5. $HfF_4 + 3MF$ (конц.) $= M_3[HfF_7]$ ($M = Na^+, NH_4^+$),
$(NH_4)_3[HfF_7] \xrightarrow[-NH_4F]{240° C} (NH_4)_2[HfF_6] \xrightarrow[-NH_4F]{350 °C} NH_4[HfF_5] \xrightarrow[-NH_3,\ -HF]{500\text{-}600 ° C} HfF_4$.
6. $HfF_4 + 4LiF = Li_4[HfF_8]$ (900° C),
$HfF_4 + 2MF = M_2[HfF_6]$ (700—900° C; M = K, Rb, Cs).

724. $HfCl_4$ — ХЛОРИД ГАФНИЯ(IV)

Белый, весьма летучий, плавится под избыточным давлением. Чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом

аммиака. Реагирует с кислородом. Восстанавливается типичными металлами, гафнием. Образует хлорокомплексы. Получение см. 720[7], 721[5], 725[1].

M_r = 320,30; $t_{пл}$ = 435° C (*p*); $t_{субл}$ = 315° C.

1. $HfCl_4 \xrightarrow[-Cl_2]{} HfCl_3, HfCl_2, HfCl$ (выше 1700° C).
2. $HfCl_4$ (разб.) + H_2O (хол.) = $HfCl_2O_{(p)}$ + 2HCl.
3. $3HfCl_4 + 6H_2O = [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3 + 6HCl$ (в конц. HCl).
4. $HfCl_4$ + 4NaOH (разб.) = $HfO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$,
   $HfCl_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $HfO(OH)_2\downarrow + 4NH_4Cl + H_2O$.
5. $HfCl_4 + O_2 = HfO_2 + 2Cl_2$ (500° C).
6. $HfCl_4$ + 4Na = Hf + 4NaCl (450—500° C, вак.),
   $HfCl_4 + 2Mg = Hf + 2MgCl_2$ (650—700° C).
7. $3HfCl_4 + Hf = 3HfCl_3$ (зел.) [500° C, *p*].
8. $HfCl_4 \xrightarrow{Hf,\ 350°\ C} HfCl_2$ (черн.) $\xrightarrow{Hf,\ 625–800\ °C}$ HfCl (черн.).
9. $HfCl_4 + 4HF_{(ж)} = HfF_4 + 4HCl$.
10. $HfCl_4 + 4N_2O_5 = Hf(NO_3)_4\downarrow + 4(NO_2)Cl$ (комн., в жидк. CCl_4).
11. $HfCl_4 + Cl_2O = HfCl_2O\downarrow + 2Cl_2$ (комн., в жидк. CCl_4).
12. $HfCl_4 + 2KCl = K_2[HfCl_6]$ (500° C, *p*).
13. $2HfCl_{4(ж)} \rightleftarrows HfCl_3^+ + [HfCl_5]^- \rightleftarrows HfCl_2^{2+} + [HfCl_6]^{2-}$.

725. $HfCl_2O$ — ОКСИД-ДИХЛОРИД ГАФНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, хуже — в концентрированной хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат $HfCl_2O \cdot 8H_2O$ имеет строение $[Hf_4(H_2O)_{16}(OH)_8]Cl_8 \cdot 12H_2O$. Реагирует с горячей водой и водяным паром, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 722[3], 724[2,11].

M_r = 265,40.

1. $2HfCl_2O = HfCl_4 + HfO_2$ (выше 300° C).
2. $HfCl_2O \cdot 8H_2O = HfCl_2O + 8H_2O$ (выше 65° C).
3. $4HfCl_2O$ (разб.) + $20H_2O$ (хол.) = $[Hf_4(H_2O)_{16}(OH)_8]^{8+} + 8Cl^-$,
   $2HfCl_2O + 6H_2O$ (гор.) = $Hf_2Cl_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 2HCl$.
4. $HfCl_2O + H_2O$ (пар) = $HfO_2 + 2HCl$ (выше 300° C).
5. $3HfCl_2O + 3H_2O = [Hf_3Cl_3(OH)_6]Cl_3$ (в конц. HCl).
6. $HfCl_2O$ + 2NaOH (разб.) = $HfO(OH)_2\downarrow$ + 2NaCl,
   $HfCl_2O + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ (конц.) = $HfO(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.
7. $HfCl_2O + Na_2S + 2H_2O = HfO(OH)_2\downarrow + H_2S\uparrow + 2NaCl$,
   $HfCl_2O + Na_2CO_3 + H_2O = HfO(OH)_2\downarrow + CO_2\uparrow + 2NaCl$.

726. HfI_4 — ИОДИД ГАФНИЯ(IV)

Желто-оранжевый (крупные кристаллы — коричневые), при нагревании летуч, при прокаливании разлагается. Гидролизуется водой, реагирует с кислотами, щелочами, аммиаком при высокой температуре. Получение см. 720[9].

$M_r = 686,11$; $d = 5,60$; $t_{пл} = 449—455°$ C (*p*); $t_{субл} = 392°$ C.

1. $HfI_4 = Hf + 2I_2$ (1100° C).
2. $HfI_4 + H_2O = HfI_2O\downarrow + 2HI$.
3. $HfI_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= H_2[Hf(SO_4)_2O] + 2I_2\downarrow + 2SO_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $HfI_4 + 4NaOH$ (разб.) $= HfO(OH)_2\downarrow + 4NaI + H_2O$.
5. $2HfI_4 + 2NH_3 = 2HfN + 3H_2 + 4I_2$ (900—1000° C).

727. Rf — РЕЗЕРФОРДИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{261}Rf (период полураспада 65 с). Химический аналог Hf; устойчивая степень окисления (+IV). Реагирует с хлором при 300—350° C с образованием $RfCl_4$. Летучесть $RfCl_4$ и $HfCl_4$ одинакова. Проявляет, как и Hf, высокую способность к образованию в растворе анионных комплексов. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Rf синтезирован при бомбардировке Pu, Cm, Bk или Cf ядрами Ne, C, N или O на ускорителе. До 1997 г. имел название и символ *курчатовий* Ku.

$M_r = 261,109$.

ЭЛЕМЕНТЫ VБ-ГРУППЫ

ВАНАДИЙ

728. V — ВАНАДИЙ

Светло-серый металл; ковкий (в присутствии VN и VC – очень твердый и хрупкий), тугоплавкий. Не тускнеет во влажном воздухе. В виде тонкодисперсного порошка пирофорен. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. В растворе катион V^{2+} имеет фиолетовую окраску, V^{3+} – сине-зеленую, VO^{2+} – синюю и VO_2^+ – красную. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», фтороводородной кислотой, водородом, кислородом, галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, аммиаком. Промышленно важен сплав с железом - феррованадий (35– 80% V). Получение см. 729[10], 736[8], 740[1].

$M_r = 50,942$; $d = 5,96$ -6,12; $t_{пл} = 1920°$ C; $t_{кип} = 3450°$ C.

1. $V + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= (VO)SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O$.
2. $V + 6HNO_3$(конц., гор.) $= (VO_2)NO_3 + 5NO_2 + 3H_2O$.
3. $3V + 12HCl$(конц.) $+ 4HNO_3$(конц.) $= 3VCl_{4(ж)}\downarrow + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
4. $2V + 12HF$(конц., гор.) $= 2H_3[VF_6] + 3H_2\uparrow$.

5. $4V + 4NaOH + 5O_2 = 4NaVO_3 + 2H_2O$ (500—650° C),
$4V + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3VO_4 + 6H_2O$ (750—900° C).

6. $2V + H_2 \underset{\text{выше } 900^\circ C}{\overset{\text{до } 500^\circ C}{\rightleftarrows}} 2VH$ (сер.).

7. $4V$(порошок) $+ 5O_2 = 2V_2O_5$ (400—500° C).

8. $2V + 5F_2 = 2VF_5$ (300° C, *p*),
V(порошок) $+ 2Cl_2 = VCl_4$ (200—350° C, ток Cl_2).

9. $V \xrightarrow{Br_2} VBr_2$(кор.), VBr_3(черн.) [400—600° C],
$V \xrightarrow{I_2} \alpha\text{-}VI_2$ (черн.), $\beta\text{-}VI_2$(красн.), VI_3(черн.) [300—500° C].

10. V(порошок) $\xrightarrow{S} VS, VS_2, V_2S_3, V(S_2^{2-})_2$ (400—1000° C).

11. $2V + N_2 = 2VN$ (900—1350° C),
$V + VN = V_2N$ (1100—1400° C).

12. $V \xrightarrow{P(\text{красн.})} VP, VP_2, V_2P, V_3P$ (500—550° C).

13. $V \xrightarrow{C(\text{графит})} VC, V_2C$ (1300° C).

14. $2V + 2NH_3 = 2VN + 3H_2$ (900—1350° C).

729. V_2O_5 — ОКСИД ВАНАДИЯ(V)

Навахонт и алаит (гидраты). Оранжевый аморфный порошок или красно-коричневые кристаллы. Перегоняется с водяным паром. При нагревании плавится и разлагается. Очень мало реагирует с водой. Из раствора осаждается желтый гидрат $V_2O_5 \cdot nH_2O$ (n = 1, 2, 3). В особых условиях образует коллоидный раствор. Проявляет амфотерные свойства (кислотные свойства преобладают): реагирует с кислотами, щелочами. Реагирует с типичными восстановителями в водной среде, восстанавливается водородом, кальцием и углеродом при высокой температуре. Получение см. 728[7], 730[1, 7], 732[1, 3].

M_r = 181,88; d = 3,357; $t_{пл}$ = 690° C; $t_{кип}$ = 1800° C (*p*); $k_s = 0{,}07^{(25-100)}$.

1. $2V_2O_5 = 4VO_2 + O_2$ (700—1250° C, примесь V_6O_{13}).

2. $5V_2O_{5(т)} + 7H_2O \rightleftarrows H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H_3O^+$ (идет в малой степени).

3. $V_2O_5 + 2H_2O$(пар) $= H_4V_2O_{7(г)}$ (100° C).

4. $V_2O_5 + 6HCl$(конц.) $= 2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).

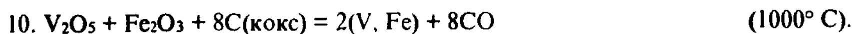
5. $2V_2O_5 + 4H_2SO_4$(конц.) $\xrightarrow{\tau} 4(VO)SO_4 + 4H_2O + O_2\uparrow$ (кип.),
$V_2O_5 + 2HNO_3$(конц.) $= 2(VO_2)NO_3 + H_2O$.

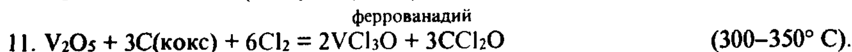
6. $V_2O_5 + 6MOH$(10%-й) $= 2M_3VO_4 + 3H_2O$ (M = Na, K),
$V_2O_5 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 2NH_4VO_3 + H_2O$.

7. $V_2O_5 + Na_2CO_3$(конц.) $= 2NaVO_3 + CO_2\uparrow$ (кип.).

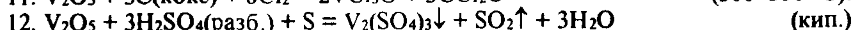
8. $V_2O_5 + 2H_2 = V_2O_3 + 2H_2O$ (400—500° C).

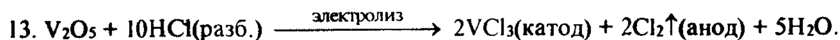
9. $V_2O_5 + 5Ca = 2V + 5CaO$ (950° C).


10. $V_2O_5 + Fe_2O_3 + 8C$(кокс) $= 2(V, Fe) + 8CO$ (1000° C).


феррованадий

11. $V_2O_5 + 3C$(кокс) $+ 6Cl_2 = 2VCl_3O + 3CCl_2O$ (300–350° C).


12. $V_2O_5 + 3H_2SO_4$(разб.) $+ S = V_2(SO_4)_3\downarrow + SO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.)

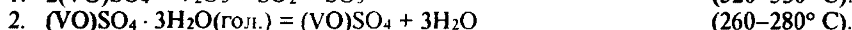

13. $V_2O_5 + 10HCl$(разб.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $2VCl_3$(катод) $+ 2Cl_2\uparrow$(анод) $+ 5H_2O$.

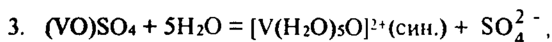
730. $(VO)SO_4$ – СУЛЬФАТ ВАНАДИЛА

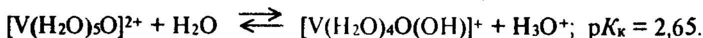
Синий, термически неустойчивый. В виде кристаллогидрата хорошо (но медленно) растворяется в воде, после кипячения в концентрированной серной кислоте становится зеленым и практически нерастворимым в воде. Ион VO^{2+} в растворе имеет строение $[V(H_2O)_5O]^{2+}$. Разлагается концентрированной азотной кислотой, щелочами. Восстанавливается цинком в кислотной среде, окисляется перманганатом калия. Получение см. 728[1], 729[5], 732[7].

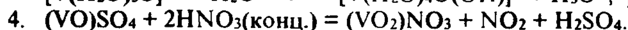
$M_r = 163{,}00$; $d = 2{,}21$(кр); $k_s = 112{,}75^{(22)}$.

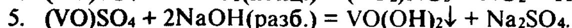

1. $2(VO)SO_4 = V_2O_5 + SO_2 + SO_3$ (520–530° C).

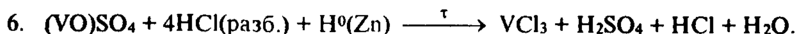

2. $(VO)SO_4 \cdot 3H_2O$(гол.) $= (VO)SO_4 + 3H_2O$ (260–280° C).

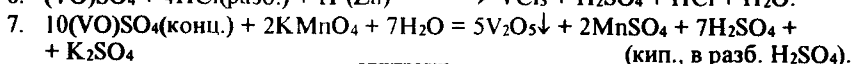

3. $(VO)SO_4 + 5H_2O = [V(H_2O)_5O]^{2+}$(син.) $+ SO_4^{2-}$,

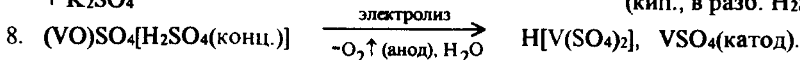

$[V(H_2O)_5O]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_4O(OH)]^{+} + H_3O^{+}$; $pK_к = 2{,}65$.


4. $(VO)SO_4 + 2HNO_3$(конц.) $= (VO_2)NO_3 + NO_2 + H_2SO_4$.


5. $(VO)SO_4 + 2NaOH$(разб.) $= VO(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.


6. $(VO)SO_4 + 4HCl$(разб.) $+ H^0(Zn) \xrightarrow{\tau} VCl_3 + H_2SO_4 + HCl + H_2O$.


7. $10(VO)SO_4$(конц.) $+ 2KMnO_4 + 7H_2O = 5V_2O_5\downarrow + 2MnSO_4 + 7H_2SO_4 +$
$+ K_2SO_4$ (кип., в разб. H_2SO_4).

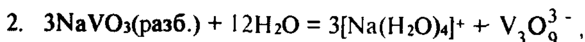

8. $(VO)SO_4[H_2SO_4$(конц.)$]$ $\xrightarrow[-O_2\uparrow\text{ (анод)}, H_2O]{\text{электролиз}}$ $H[V(SO_4)_2]$, VSO_4(катод).

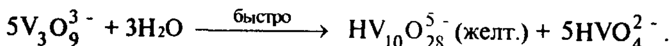
731. $NaVO_3$ – МЕТАВАНАДАТ НАТРИЯ

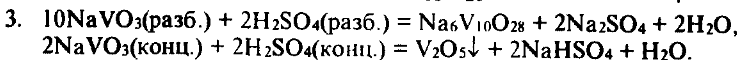
Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в воде, бесцветный ион VO_3^- в растворе тримерен ($V_3O_9^{3-}$), раствор быстро желтеет из-за разложения. Разлагается сильными кислотами, щелочами. Реагирует с пероксидом водорода. Вступает в реакции обмена. Получение см. 728[5], 729[7], 732[5], 733[3].

$M_r = 121{,}93$; $d = 2{,}79$(кр.); $t_{пл} = 630°$ C; $k_s = 21{,}1^{(25)}, 38{,}8^{(75)}$.

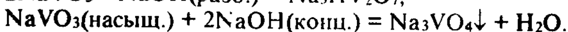

1. $NaVO_3 \cdot 2H_2O = NaVO_3 + 2H_2O$ (300–400° C).


2. $3NaVO_3$(разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^{+} + V_3O_9^{3-}$,


$5V_3O_9^{3-} + 3H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} HV_{10}O_{28}^{5-}$(желт.) $+ 5HVO_4^{2-}$.


3. $10NaVO_3$(разб.) $+ 2H_2SO_4$(разб.) $= Na_6V_{10}O_{28} + 2Na_2SO_4 + 2H_2O$,
$2NaVO_3$(конц.) $+ 2H_2SO_4$(конц.) $= V_2O_5\downarrow + 2NaHSO_4 + H_2O$.


4. $2NaVO_3 + NaOH$(разб.) $= Na_3HV_2O_7$,


$NaVO_3$(насыщ.) $+ 2NaOH$(конц.) $= Na_3VO_4\downarrow + H_2O$.


5. $NaVO_3 + NH_4Cl$(конц.) $= NH_4VO_3\downarrow + NaCl$.


6. $NaVO_3 + 2H_2O_2$(конц.) $+ HNO_3$(конц.) $= H_3[VO_2(O_2^{2-})_2]$ (желт.) $+ NaNO_3 +$ $+ H_2O$.

732. NH_4VO_3 — МЕТАВАНАДАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, раствор быстро желтеет. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, гидросульфитом аммония. Получение см. 729^6, 731^5.

$$M_r = 116{,}98; \quad d = 2{,}326; \quad k_s = 0{,}52^{(15)},\ 1{,}6^{(50)}.$$

1. $2NH_4VO_3 = V_2O_5 + 2NH_3 + H_2O$

   (50—150° С, вак.; 500—550° С, на воздухе).

2. $3NH_4VO_3$(разб.) $= 3NH_4^+ + V_3O_9^{3-}$,

   $5V_3O_9^{3-} + 3H_2O \xrightarrow{\text{быстро}} HV_{10}O_{28}^{5-}$ (желт.) $+ 5HVO_4^{2-}$.

3. $2NH_4VO_3 + 2HCl$(разб.) $= V_2O_5\downarrow + 2NH_4Cl + H_2O$,

   $2NH_4VO_3 + 2HCl$(конц.) $+ (n-1)H_2O = V_2O_5 \cdot nH_2O$ (коллоид) $+ 2NH_4Cl$.

4. $NH_4VO_3 + 3NaOH$(конц.) $= Na_3VO_4 + NH_3\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

5. $2NH_4VO_3 + M_2CO_3$ (конц.) $= 2MVO_3 + 2NH_3\uparrow + CO_2\uparrow + H_2O$

   (кип.; M = Na, K).

6. $2NH_4VO_3 + 2H_2 = V_2O_3 + 2NH_3 + 3H_2O$ (700—750° С).

7. $4NH_4VO_3 + 2NH_4HSO_3 + 5H_2SO_4$(разб.) $= 4(VO)SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$

   (кип.).

8. $NH_4VO_3 + 2NH_4HS + 2H_2S = (NH_4)_3[VS_4]$ (фиол.) $+ 3H_2O$

   (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$).

9. $12NH_4VO_3 + H_3PO_4$(конц.) $+ 5HCl$(разб.) $= (NH_4)_7[PV_{12}O_{36}] + 5NH_4Cl +$ $+ 4H_2O$.

733. Na_3VO_4 — ОРТОВАНАДАТ НАТРИЯ

Белый, плавится без разложения. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по аниону). Разлагается кипящей водой, сильными кислотами. Восстанавливается цинком в кислотной среде, реагирует с пероксидом водорода. Получение см. 728^5, 729^6, 731^4, 732^4.

$$M_r = 183{,}91; \quad t_{пл} = 866° С; \quad k_s = 22{,}17^{(25)}.$$

1. $Na_3VO_4 \cdot 10H_2O = Na_3VO_4 + 10H_2O$ (выше 300° С).

2. Na_3VO_4(разб.) $+ 12H_2O$ (хол.) $= 3[Na(H_2O)_4]^+ + VO_4^{3-}$,

   а) $VO_4^{3-} + H_2O \rightleftarrows HVO_4^{2-} + OH^-$; $pK_o = 2{,}87$,

   $HVO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows H_2VO_4^- + OH^-$; $pK_o = 5{,}05$;

   б) $2HVO_4^{2-} \rightleftarrows HV_2O_7^{3-} + OH^-$.

3. $Na_3VO_4 + H_2O = NaVO_3 + 2NaOH$ (кип.).

4. $10Na_3VO_4$(разб.) $+ 12H_2SO_4$(разб.) $= Na_6V_{10}O_{28}$(оранж.) $+ 12Na_2SO_4 + 12H_2O$,

   $2Na_3VO_4$(конц.) $+ 6H_2SO_4$(конц.) $= V_2O_5\downarrow + 6NaHSO_4 + 3H_2O$.

5. $2Na_3VO_4$(насыщ.) + $2HClO_4$(4 М) = $Na_4V_2O_7\downarrow$ + $2NaClO_4$ + H_2O (0° С).

6. $2Na_3VO_4 + 6H_2SO_4 + Zn \xrightarrow{\tau} 2(VO)SO_4 + 3Na_2SO_4 + ZnSO_4 + 6H_2O$.

7. Na_3VO_4 + $4H_2O_2$(конц.) = $Na_3[V(O_2^{2-})_4]$ (сине-фиол.) + $4H_2O$.

8. $2Na_3VO_4 + 6H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2V(OH)_3\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$(анод) + 6NaOH (в атмосфере N_2).

734. VF_5 — ФТОРИД ВАНАДИЯ(V)

Белое твердое вещество, бесцветная вязкая жидкость. Легкоплавкий, низкокипящий. Энергично реагирует с водой, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 728[8].

M_r = 145,93; $d_{(т)}$ = 2,177; $t_{пл}$ = 19,5° С; $t_{кип}$ = 47,9° С.

1. VF_5 + H_2O(влага) = VOF_3(желт.) + 2HF.
2. $2VF_5 + 5H_2O = V_2O_5\downarrow + 10HF$.
3. $VF_5 + 2H_2O = H[V(OH)_2F_4]? + HF$ (0° С, в конц. HF).
4. $2VF_5$ + 10NaOH(разб.) = $V_2O_5\downarrow$ + 10NaF + $5H_2O$.
5. $VF_{5(ж)} + MF = M[VF_6]$ (M = K, Ag).
6. $VF_{5(ж)} \rightleftarrows VF_4^+ + [VF_6]^-$.

735. VCl_2 — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(II)

Светло-зеленый (крупные кристаллы — черные), менее гигроскопичен, чем VCl_3 и VCl_4. Термически устойчивый. Хорошо растворяется в ледяной воде, разлагается в кислотной среде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует со щелочами. Очень сильный восстановитель. Образует хлорокомплексы. Получение см. 736[1, 7, 11], 737[8].

M_r = 121,85; d = 3,09; $t_{пл}$ ≈ 1350° С.

1. $VCl_2 + 6H_2O = [V(H_2O)_6]^{2+}$(фиол.) + $2Cl^-$ (0° С, в атмосфере N_2),
   $[V(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_5OH]^+ + H_3O^+$; $pK_к$ = 6,46.
2. $2VCl_2$ + 2HCl(разб.) $\xrightarrow{\tau}$ $2VCl_3 + H_2\uparrow$ (20—80° С).
3. VCl_2 + H_2SO_4(конц.) = $(VO)Cl_2 + SO_2\uparrow + H_2O$,
   VCl_2 + $3HNO_3$(конц.) = $(VO_2)Cl + 3NO_2\uparrow + H_2O + HCl$.
4. VCl_2 + 2NaOH(разб.) = $V(OH)_2\downarrow$(кор.) + 2NaCl (0° С, в атмосфере N_2).
5. $VCl_2 + H_2O + 2AgNO_3 = (VO)Cl_2 + 2Ag\downarrow + 2HNO_3$.
6. $VCl_2 + MCl = M[VCl_3]$ (при сплавлении; M = K^+, Tl^+, NH_4^+),
   $VCl_2 + 2MCl = M_2[VCl_4]$ (при сплавлении; M = K, Cs)

736. VCl_3 — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(III)

Фиолетовый, нелетучий. Плохо растворяется в воде, лучше — в подкисленной воде. Зеленый кристаллогидрат $VCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[V(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Реагирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами, гидратом ам-

миака. Сильный восстановитель, слабый окислитель. Образует хлорокомплексы. Получение см. 729[13], 737[1, 7, 9]

$$M_r = 157{,}30; \quad d = 2{,}87.$$

1. $2VCl_3 = VCl_2 + VCl_4$ (400—500° С, в токе N_2),
   $2VCl_3 = 2VCl_2 + Cl_2$ (500—800° С, в атмосфере N_2).
2. $VCl_3 \cdot 6H_2O$(зел.)$\downarrow \rightleftarrows VCl_3$(насыщ.) $+ 6H_2O$ (0° С, в атмосфере HCl).
3. $VCl_3 + 6H_2O = [V(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (в 4 М $HClO_4$),
   $[V(H_2O)_6]^{3+}$(разб.) $+ H_2O \rightleftarrows [V(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (кор.) $+ H_3O^+$; $pK_к = 2{,}92$,
   $2[V(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [V_2(H_2O)_{10}O]^{4+}$(кор.) $+ H_2O$.
4. $VCl_3 + 4H_2O = [V(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$ (в конц. HCl).
5. $2VCl_3 + H_2SO_4$(конц.) $= 2(VO)Cl_2 + SO_2 + 2HCl$,
   $VCl_3 + 2HNO_3$(конц., гор.) $= (VO_2)Cl + 2NO_2 + 2HCl$.
6. $VCl_3 + 3NaOH$(разб.) $= V(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
   $VCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $\xrightarrow{\tau} VO(OH)\downarrow + 3NH_4Cl + H_2O$ (кип.).
7. $VCl_3 + H^0$(Zn, разб. HCl) $\xrightarrow{\tau} VCl_2 + HCl$,
   $2VCl_3 + H_2 = 2VCl_2 + 2HCl$ (400° С),
   $2VCl_3 + 3H_2 = 2V + 6HCl$ (выше 900° С).
8. $VCl_3 \xrightarrow{KCl} K[VCl_4], K_3[VCl_6], K_2[V_2Cl_9]$ (800° С).
9. $2VCl_3 + 12CO + 4Mg = Mg[V(CO)_6]_2\downarrow + 3MgCl_2$ (135° С, *p*, в пиридине),
   $Mg[V(CO)_6]_2 + 2HCl = [V(CO)_6] + MgCl_2 + H_2\uparrow$ (комн., в эфире).
10. $VCl_3 + 3Na(C_5H_5) = [V(C_5H_5)_2] + 3NaCl + C_5H_5^0$ (кип. в диоксане).
11. $2VCl_3 \xrightarrow{электролиз} 2VCl_2$(катод) $+ Cl_2\uparrow$(анод) (в разб. HCl).

737. VCl_4 — ХЛОРИД ВАНАДИЯ(IV)

Темно-красная жидкость, вязкая, тяжелая, летучая. Разлагается при нагревании, на свету, во влажном воздухе («дымит»). В особых условиях получен твердый коричневый димер V_2Cl_8 со строением $VCl_3^+[VCl_5]^-$ ($t_{пл} = 260°$ С). Не смешивается с ледяной водой. Реагирует с горячей водой, концентрированными кислотами, щелочами, фтороводородом. Восстанавливается водородом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 728[3, 8], 736[1], 739[4].

$$M_r = 192{,}75; \quad d = 1{,}83^{(20)}; \quad t_{пл} = -20{,}5° С; \quad t_{кип} = 153° С \text{ (разл.)}.$$

1. $2VCl_4 = 2VCl_3 + Cl_2$ (153—170° С).
2. $VCl_4 + H_2O$(влага) $= (VO)Cl_2 + 2HCl$.
3. $VCl_4 + 8H_2O$(гор.) $= [V(H_2O)_5O]^{2+}$(син.) $+ 4Cl^- + 2H_3O^+$.
4. $VCl_4 + 2HCl$(конц.) $= H_2[VCl_6]_{(р)}$(кор.).
5. $VCl_4 + HNO_3$(конц.) $+ H_2O = (VO_2)Cl + NO_2 + 3HCl$.

6. $VCl_4 + 4NaOH$(разб.) = $VO(OH)_2\downarrow + 4NaCl + H_2O$.

7. $VCl_4 + H^0$(Zn, конц. HCl) $\xrightarrow{\tau}$ $VCl_3 + HCl$.

8. $VCl_4 + H_2 = VCl_2 + 2HCl$ (500—600° C).

9. $3VCl_4 + V = 4VCl_3$ (320—400° C).

10. $VCl_4 + 2MCl = M_2[VCl_6]$(красн.) [400° C; M = K, Rb, Cs].

11. $VCl_{4(ж)} \rightleftarrows VCl_3^+ + [VCl_5]^-$.

738. VCl_3O — ОКСИД-ТРИХЛОРИД ВАНАДИЯ

Желтая (с оранжевым оттенком) жидкость, тяжелая, летучая. Разлагается во влажном воздухе. Реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, цинком. Соединение VCl_5 неизвестно. Получение см. 729[11], 739[1].

$$M_r = 173{,}30; \quad d = 1{,}839^{(20)}; \quad t_{пл} = -77°\,C; \quad t_{кип} = +126{,}7°\,C.$$

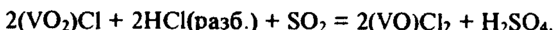
1. $2VCl_3O + 3H_2O$(хол.) = $V_2O_5\downarrow + 6HCl$,
   $2VCl_3O$(суспензия) = $2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow$ (кип.).
2. $VCl_3O + H_2O = (VO_2)Cl + 2HCl$ (в конц. HNO_3).
3. $2VCl_3O + 6NaOH$(разб.) = $V_2O_5\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
4. $2VCl_3O + 8(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $2NH_4VO_3\downarrow + 6NH_4Cl + 4H_2O$.
5. $VCl_3O + H_2 = V(Cl)O + 2HCl$ (500° C).
6. $2VCl_3O + Zn = 2(VO)Cl_2 + ZnCl_2$ (400° C, *p*).

739. $(VO_2)Cl$ — ХЛОРИД ДИОКСОВАНАДИЯ(V)

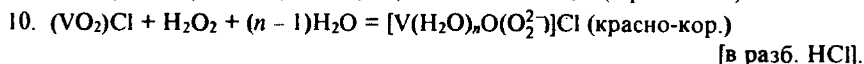
Оранжево-красный, очень гигроскопичный. Ион VO_2^+ устойчив только в сильнокислотной среде. Реакционноспособный; разлагается водой и щелочами, реагирует с пероксидом водорода. Сильный окислитель. Получение см. 738[2].

$$M_r = 118{,}39; \quad d = 2{,}29.$$

1. $3(VO_2)Cl = V_2O_5 + VCl_3O$ (150° C).
2. $(VO_2)Cl + nH_2O = [V(H_2O)_nO_2]^+ + Cl^-$ (в 1 M $HClO_4$).
3. $10(VO_2)Cl + 8H_2O = H_6V_{10}O_{28} + 10HCl$ (в разб. HCl),
   $H_6V_{10}O_{28} + 4H_2O = H_2V_{10}O_{28}^{4-} + 4H_3O^+$ (разбавление),
   $H_2V_{10}O_{28}^{4-} + H_2O \rightleftarrows HV_{10}O_{28}^{5-} + H_3O^+$,
   $HV_{10}O_{28}^{5-} + H_2O \rightleftarrows V_{10}O_{28}^{6-}$(оранж.) $+ H_3O^+$.
4. $2(VO_2)Cl + 8HCl$(конц., хол.) = $2VCl_{4(ж)}\downarrow + Cl_2\uparrow + 4H_2O$,
   $2(VO_2)Cl + 4HCl$(конц.) = $2(VO)Cl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $2(VO_2)Cl + 2NaOH$(разб.) = $V_2O_5\downarrow + 2NaCl + H_2O$.
6. $(VO_2)Cl + HCl$(разб.) $+ H^0$(Zn) $\xrightarrow{\tau}$ $(VO)Cl_2 + H_2O$.
7. $2(VO_2)Cl + 4HCl$(разб.) $+ 2KI = 2(VO)Cl_2 + I_2\downarrow + 2H_2O + 2KCl$.
8. $2(VO_2)Cl + 2HCl$(разб.) $+ H_2S = 2(VO)Cl_2 + S\downarrow + 2H_2O$,


$2(VO_2)Cl + 2HCl$(разб.) $+ SO_2 = 2(VO)Cl_2 + H_2SO_4$.


9. $2(VO_2)Cl + 2(NH_3OH)Cl = 2(VO)Cl_2 + N_2\uparrow + 4H_2O$ (в разб. HCl).

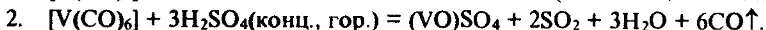

10. $(VO_2)Cl + H_2O_2 + (n-1)H_2O = [V(H_2O)_nO(O_2^{2-})]Cl$ (красно-кор.) [в разб. HCl].

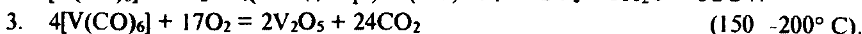
740. $[V(CO)_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛВАНАДИЙ

Черный с синевато-зеленым оттенком, летучий, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Растворяется в эфире (образуется оранжевый неустойчивый раствор). Разлагается концентрированными кислотами-окислителями, реагирует с водородом, щелочными металлами, иодом. Получение см. 736[9].

$M_r = 219{,}00$.

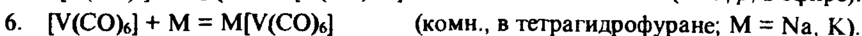

1. $[V(CO)_6] = V + 6CO$ (60—70° C, в атмосфере N_2).


2. $[V(CO)_6] + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= (VO)SO_4 + 2SO_2 + 3H_2O + 6CO\uparrow$.


3. $4[V(CO)_6] + 17O_2 = 2V_2O_5 + 24CO_2$ (150—200° C).


4. $2[V(CO)_6] + 3I_2 = 2VI_3 + 12CO\uparrow$ (кип., в эфире).


5. $2[V(CO)_6] + H_2 \rightleftarrows 2[V(CO)_6H]$ (0° C, p, в эфире).


6. $[V(CO)_6] + M = M[V(CO)_6]$ (комн., в тетрагидрофуране; M = Na, K).

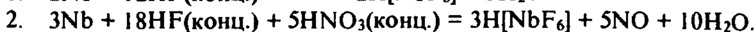
НИОБИЙ

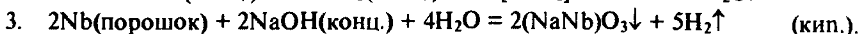
741. Nb — НИОБИЙ

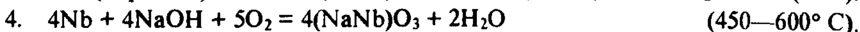
Светло-серый металл; мягкий, пластичный (хрупкий в присутствии NbH), тугоплавкий, высококипящий, коррозионно-стойкий. При нагревании на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах. Реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой (быстрее — в присутствии азотной кислоты), щелочами при кипячении. Окисляется кислородом, галогенами. Реагирует с водородом. Промышленно важен сплав с железом — феррониобий (14—66% Nb, может содержать до 9% Ta). Получение см. 742[10], 744[6], 745[5, 6].

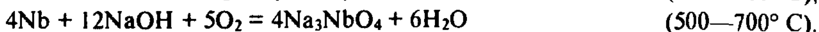
$M_r = 92{,}906$; $d = 8{,}560$; $t_{пл} = 2470°$ C; $t_{кип} = 4927°$ C.

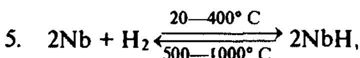

1. $2Nb + 12HF$(конц.) $\xrightarrow{\tau} 2H[NbF_6] + 5H_2\uparrow$.


2. $3Nb + 18HF$(конц.) $+ 5HNO_3$(конц.) $= 3H[NbF_6] + 5NO + 10H_2O$.


3. $2Nb$(порошок) $+ 2NaOH$(конц.) $+ 4H_2O = 2(NaNb)O_3\downarrow + 5H_2\uparrow$ (кип.).


4. $4Nb + 4NaOH + 5O_2 = 4(NaNb)O_3 + 2H_2O$ (450—600° C),


$4Nb + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3NbO_4 + 6H_2O$ (500—700° C).


5. $2Nb + H_2 \underset{500—1000° C}{\overset{20—400° C}{\rightleftarrows}} 2NbH$,


$Nb + H_2 = NbH_2$ (350° C, p).

6. $4Nb + 5O_2 = 2Nb_2O_5$ (выше 500° С).

7. $2Nb + 5E_2 = 2NbE_5$ (20—100° С, Е = F; 100—200° С, Е = Cl).

742. Nb_2O_5 — ОКСИД НИОБИЯ(V)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. После прокаливания становится химически пассивным. Не реагирует с водой, пептизируется разбавленной хлороводородной кислотой. Из раствора осаждается гидрат $Nb_2O_5 \cdot nH_2O$, более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, реагирует с карбонатами щелочных металлов при спекании. Восстанавливается водородом (в отличие от Ta_2O_5). Легко хлорируется. Получение см. 741^6, 743^2, 744^1.

$M_r = 265{,}81$; $d = 4{,}47$—$5{,}29$, $4{,}3$(кр.); $t_{пл} = 1490$—$1500°$ С.

1. $Nb_2O_5 \xrightarrow[O_2]{} NbO_n$(т.-син.) [800—1000° С, вак.; $2{,}4 < n < 2{,}5$].
2. $Nb_2O_5 \cdot nH_2O = Nb_2O_5 + nH_2O$ (выше 500° С).
3. $Nb_2O_{5(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2NbO_3^- + 2H_3O^+$; $pПP^{25} = 20{,}14$.
4. $Nb_2O_5 + 12HF$(конц.) $= H_2[NbF_7] + H_2[NbOF_5] + 4H_2O$.
5. $Nb_2O_5 + 6HF$(25%-я, хол.) $+ 4K(HF_2)_{(т)} = 2K_2[NbF_7] + 5H_2O$.
6. $Nb_2O_{5(т)} \underset{HCl(разб.)}{\overset{NaOH(конц.)}{\rightleftarrows}} [Nb_6O_{19}]^{8-}, [Nb_4O_{12}(OH)_4]^{8-}$.
7. $Nb_2O_5 + M_2CO_3 = 2(MNb)O_3 + CO_2$ (800° С, вак.; М = Li, Na).
8. $Nb_2O_5 + H_2 = 2NbO_2$(син.) $+ H_2O$ (800—1000° С).
9. $Nb_2O_5 + 5C$(кокс) $+ 5Cl_2 = 2NbCl_5 + 5CO$ (600—900° С).
10. $2Nb_2O_5 \xrightarrow{электролиз} 4Nb\downarrow$(катод) $+ 5O_2\uparrow$(анод) [в расплаве KF].

743. NbF_5 — ФТОРИД НИОБИЯ(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Реагирует с водой, разлагается разбавленными кислотами, щелочами. Образует фторокомплексы. Получение см. 741^7, 744^3.

$M_r = 187{,}90$; $d = 3{,}293$; $t_{пл} = 79{,}5°$ С; $t_{кип} = 234{,}5°$ С.

1. $NbF_5 + H_2O$(влага) $= NbOF_3 + 2HF$,
   $NbF_5 + 3H_2O$(хол.) $= [NbOF_5]^{2-} + 2H_3O^+$.
2. $2NbF_5 + 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 10HF$ (кип. или в разб. H_2SO_4).
3. $NbF_5 + 2KOH$(разб.) $= K_2[NbOF_5] + H_2O$.
4. $NbF_5 + 2HF$(конц.) $= H_2[NbF_7]$,
   $NbF_5 + 2KF$(конц.) $= K_2[NbF_7]$ (в 25%-й HF).

744. $NbCl_5$ — ХЛОРИД НИОБИЯ(V)

Светло-желтый (почти белый), при нагревании становится темно-желтым. Легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воз-

духа. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, кислородом. Восстанавливается натрием. Образует хлорокомплексы. Получение см. 741[7], 742[9].

$M_r = 270{,}17$; $d = 2{,}75$; $t_{пл} = 204{,}7°$ C; $t_{кип} = 247{,}4°$ C.

1. $NbCl_5 + H_2O$(влага) $= NbCl_3O$(бел.) $+ 2HCl$,
   $2NbCl_5 + 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 10HCl$.
2. $NbCl_5 + 6NaOH$(конц.) $= (NaNb)O_3\downarrow + 5NaCl + 3H_2O$.
3. $NbCl_5 + 5HF_{(ж)} = NbF_5 + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $2NbCl_5 + O_2 = 2NbCl_3O + 2Cl_2$ (150° C).
5. $4NbCl_5 + Nb = 5NbCl_4$ (300° C, *p*).
6. $NbCl_5 + 5Na = Nb + 5NaCl$ (450° C).
7. $NbCl_{5(ж)} + MCl = M[NbCl_6]$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

745. $K_2[NbF_7]$ — ГЕПТАФТОРОНИОБАТ(V) КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Умеренно растворяется в воде (изменение состава аниона), хорошо — в разбавленной фтороводородной кислоте. Из концентрированной фтороводородной кислоты осаждается $K_2[NbF_7]$, из раствора на холоду — продукт гидролиза по аниону $K_2[NbOF_5]$. Разлагается серной кислотой. Восстанавливается натрием. Получение см. 742[5].

$M_r = 304{,}09$; $k_s = 8^{(18)}, 8{,}3^{(25)}$.

1. $K_2[NbF_7] + H_2O = K_2[NbOF_5] + 2HF$.
2. $K_2[NbF_7] + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [NbF_7]^{2-}$ (в 10%-й HF).
3. $K_2[NbF_7] + HF(40\%\text{-я}) = K[NbF_6] + K(HF_2)$.
4. $2K_2[NbF_7] + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 5H_2O = Nb_2O_5\downarrow + 2K_2SO_4 + 14HF$.
5. $K_2[NbF_7] + 5Na = Nb + 2KF + 5NaF$ (1100° C).
6. $2K_2[NbF_7] \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Nb\downarrow$(катод) $+ 5F_2\uparrow$(анод) $+ 4KF$ (в расплаве KF).

ТАНТАЛ. ДУБНИЙ

746. Ta — ТАНТАЛ

Серый металл; мягкий, пластичный (хрупкий в присутствии TaH), тугоплавкий, высококипящий, коррозионно-стойкий. При нагревании на воздухе покрывается защитной оксидной пленкой. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами и щелочами, гидратом аммиака. Медленно реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой (быстрее — в присутствии азотной кислоты), концентрированными щелочами при кипячении. Окисляется кислородом, галогенами. Реагирует с водородом. Входит в состав промышленно важного сплава ниобия с железом (содержит до 9% Ta). Получение см. 749[4], 750[7, 8].

$M_r = 180{,}948$; $d = 16{,}60$; $t_{пл} = 3010°$ C; $t_{кип} = 5425°$ C.

1. $2Ta + 16HF(конц.) \xrightarrow{\tau} 2H_3[TaF_8] + 5H_2\uparrow$.
2. $3Ta + 21HF(конц.) + 5HNO_3(конц.) = 3H_2[TaF_7] + 5NO\uparrow + 10H_2O$.
3. $2Ta + 2NaOH(конц.) + 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2(NaTa)O_3\downarrow + 5H_2\uparrow$ (кип.).
4. $4Ta + 2NaOH + 5O_2 = 4(NaTa)O_3 + 2H_2O$ (500° C),
   $4Ta + 12NaOH + 5O_2 = 4Na_3TaO_4 + 6H_2O$ (500—600° C).
5. $2Ta + H_2 \underset{500-1000° C}{\overset{20-400° C}{\rightleftarrows}} 2TaH$.
6. $4Ta + 5O_2 = 2Ta_2O_5$ (выше 600° C).
7. $2Ta + 5E_2 = 2TaE_5$ (20—100° C, E = F; 170—250° C, E = Cl).

747. Ta_2O_5 — ОКСИД ТАНТАЛА(V)

Белый, тугоплавкий, термически устойчивый. После прокаливания становится химически пассивным. Не реагирует с водой, пептизируется разбавленной хлороводородной кислотой. Из раствора осаждается гидрат $Ta_2O_5 \cdot nH_2O$, более реакционноспособный. Разлагается концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами, аммиаком при нагревании. Восстанавливается углеродом, но не восстанавливается водородом (в отличие от Nb_2O_5). Легко хлорируется. Получение см. 746[6], 749[1], 750[3].

$M_r = 441,89$; $d = 8,235$; $t_{пл} = 1890°$ C.

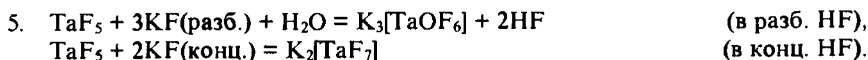
1. $Ta_2O_5 \cdot nH_2O = Ta_2O_5 + nH_2O$ (выше 600° C).
2. $Ta_2O_5 + 14HF(конц.) = 2H_2[TaF_7] + 5H_2O$.
3. $Ta_2O_5 + 6HF(конц., хол.) + 4K(HF_2)_{(т)} = 2K_2[TaF_7]\downarrow + 5H_2O$.
4. $Ta_2O_{5(т)} \underset{HCl(разб.)}{\overset{NaOH(конц.)}{\rightleftarrows}} [Ta_6O_{19}]^{8-}$.
5. $Ta_2O_5 + 2NaOH = 2(NaTa)O_3 + H_2O$ (500° C).
6. $Ta_2O_5 + 5C(кокс) + 10Cl_2 = 2TaCl_5 + 5CCl_2O$ (300—350° C),
   $2Ta_2O_5 + 10Cl_2 = 4TaCl_5 + 5O_2$ (выше 1000° C).
7. $Ta_2O_5 + 10HCl = 2TaCl_5 + 5H_2O$ (выше 1000° C).

748. TaF_5 — ФТОРИД ТАНТАЛА(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Плохо растворяется в концентрированных азотной и серной кислотах. Реагирует с водой, разлагается разбавленными кислотами, щелочами. Образует фторокомплексы. Получеине см. 746[7], 749[3].

$M_r = 275,94$; $d = 4,74$; $t_{пл} = 96,8°$ C; $t_{кип} = 229,5°$ C.

1. $TaF_5 + 3H_2O = [TaOF_5]^{2-} + 2H_3O^+$.
2. $2TaF_5 + 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 10HF$ (в разб. H_2SO_4).
3. $TaF_5 + 2KOH(разб.) = K_2[TaOF_5] + H_2O$.
4. $TaF_5 + 3HF(конц.) = H_3[TaF_8]$.

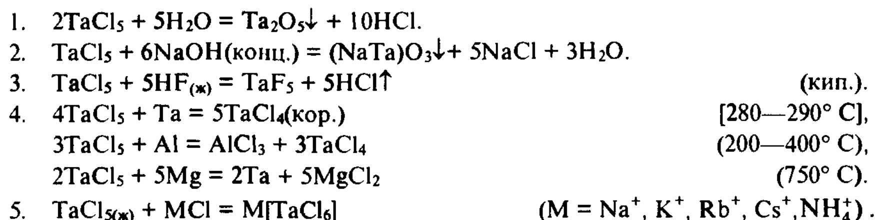


5. $TaF_5 + 3KF$(разб.) $+ H_2O = K_3[TaOF_6] + 2HF$ (в разб. HF),
$TaF_5 + 2KF$(конц.) $= K_2[TaF_7]$ (в конц. HF).

749. $TaCl_5$ — ХЛОРИД ТАНТАЛА(V)

Белый, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Хорошо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами. Восстанавливается типичными металлами, танталом. Образует хлорокомплексы. Получение см. 746[7], 747[6, 7].

$M_r = 358{,}21$; $d = 3{,}68$; $t_{пл} = 216{,}2°$ C; $t_{кип} = 239°$ C.

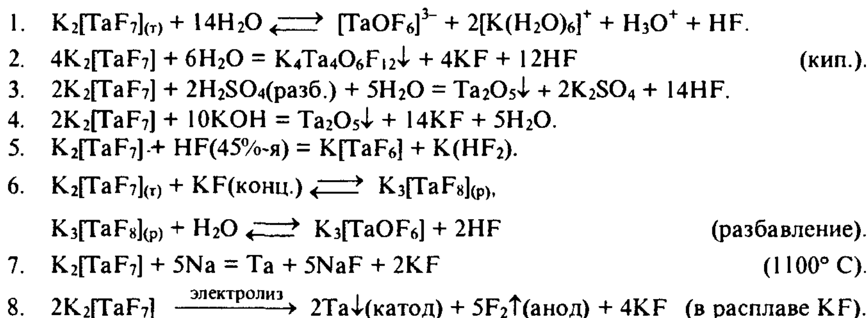


1. $2TaCl_5 + 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 10HCl$.
2. $TaCl_5 + 6NaOH$(конц.) $= (NaTa)O_3\downarrow + 5NaCl + 3H_2O$.
3. $TaCl_5 + 5HF_{(ж)} = TaF_5 + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $4TaCl_5 + Ta = 5TaCl_4$(кор.) [280—290° C],
$3TaCl_5 + Al = AlCl_3 + 3TaCl_4$ (200—400° C),
$2TaCl_5 + 5Mg = 2Ta + 5MgCl_2$ (750° C).
5. $TaCl_{5(ж)} + MCl = M[TaCl_6]$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

750. $K_2[TaF_7]$ — ГЕПТАФТОРОТАНТАЛАТ(V) КАЛИЯ

Белый, термически устойчивый. Чувствителен к влаге воздуха. Очень плохо растворяется в воде (изменение состава аниона), еще хуже — в разбавленном растворе фторида калия. Перекристаллизуется из концентрированной фтороводородной кислоты. Разлагается кипящей водой с образованием осадка $K_4Ta_4O_6F_{12}$ (соль Мариньяка, эквимолярная смесь $K_2[TaF_7]$, $K_2[TaOF_5]$ и Ta_2O_5). Реагирует с кислотами, щелочами. Восстанавливается натрием. Получение см. 747[3], 748[5].

$M_r = 392{,}13$; $t_{пл} = 775°$ C; $k_s = 0{,}5^{(15)}$.



1. $K_2[TaF_7]_{(т)} + 14H_2O \rightleftarrows [TaOF_6]^{3-} + 2[K(H_2O)_6]^+ + H_3O^+ + HF$.
2. $4K_2[TaF_7] + 6H_2O = K_4Ta_4O_6F_{12}\downarrow + 4KF + 12HF$ (кип.).
3. $2K_2[TaF_7] + 2H_2SO_4$(разб.) $+ 5H_2O = Ta_2O_5\downarrow + 2K_2SO_4 + 14HF$.
4. $2K_2[TaF_7] + 10KOH = Ta_2O_5\downarrow + 14KF + 5H_2O$.
5. $K_2[TaF_7] + HF$(45%-я) $= K[TaF_6] + K(HF_2)$.
6. $K_2[TaF_7]_{(т)} + KF$(конц.) $\rightleftarrows K_3[TaF_8]_{(р)}$,
$K_3[TaF_8]_{(р)} + H_2O \rightleftarrows K_3[TaOF_6] + 2HF$ (разбавление).
7. $K_2[TaF_7] + 5Na = Ta + 5NaF + 2KF$ (1100° C).
8. $2K_2[TaF_7] \xrightarrow{электролиз} 2Ta\downarrow$(катод) $+ 5F_2\uparrow$(анод) $+ 4KF$ (в расплаве KF).

751. Db — ДУБНИЙ

Металл. Радиоактивен, наиболее долгоживущий изотоп ^{262}Db (период полураспада 34 с). Химический аналог Ta, характерная степень окисления (+ V).

Летучесть DbE_5 и TaE_5 (E = Cl, Br) одинакова. Другие химические свойства не изучены. В микроколичествах Db синтезирован при бомбардировке Am или Cf ядрами Ne или N на ускорителе. До 1997 г. имел название и символ *нильсборий* Ns. Элементы 106–109, следующие за дубнием, с 1997 г. имеют названия и символы: 106 – *сиборгий* Sg, 107 – *борий* Bh, 108 – *хассий* Hs, 109 – *мейтнерий* Mt.

M_r = 262,114.

ЭЛЕМЕНТЫ VIБ-ГРУППЫ

ХРОМ

752. Cr — ХРОМ

Серый металл; очень твердый, ковкий (технический продукт — хрупкий), тугоплавкий. На воздухе покрыт очень тонкой оксидной пленкой. Не реагирует с холодной водой, щелочами, гидратом аммиака. Пассивируется в концентрированной и разбавленной азотной кислоте, "царской водке". Реагирует с разбавленными хлороводородной и серной кислотами, расплавами $KClO_3$ и KNO_3. Медленно окисляется кислородом воздуха при нагревании, быстро – галогенами. Реагирует с серой, азотом. Промышленно важен сплав с железом – феррохром (60–85% Cr). Получение см. 753[7], 755[7], 758[11], 766[14], 771[1].

M_r = 51,996; d = 7,140; $t_{пл}$ = 1890° C; $t_{кип}$ = 2680° C.

1. $2Cr + 3H_2O(пар) = Cr_2O_3 + 3H_2$ (600—700° C).
2. $Cr + 2HCl(разб.) + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2\uparrow$,
   $Cr + 2HCl = CrCl_2 + H_2$ (1150—1200° C).
3. $Cr + H_2SO_4(разб.) = CrSO_4 + H_2\uparrow$.
4. $4Cr(порошок) + 3O_2 \xrightarrow{\tau} 2Cr_2O_3$ (600° C).
5. $2Cr(Hg) + O_2 \xrightarrow{\tau} 2CrO(черн.)$ [30—50° C],
   $3CrO = Cr_2O_3 + Cr$ (выше 700° C).
6. $Cr + 2F_2 = CrF_4$ (350—500° C, примесь CrF_5).
7. $3Cr + 8F_2 = 2CrF_5 + CrF_6$ (400° C, p, охлаждение до – 150° C).
8. $2Cr(порошок) + 3E_2 = 2CrE_3$ (1100—1200° C; E = Cl, Br).
9. $2Cr + 3I_2 = 2CrI_3(черн.)$ [до 475° C],
   $Cr + I_2 = CrI_2(красн.)$ [700° C].
10. $Cr \xrightarrow{S,\ \tau} CrS, Cr_2S_3$ (1000° C).
11. $Cr + N_2 = 2CrN(черн.)$ [800—900° C].
12. $2Cr + KClO_3 = Cr_2O_3 + KCl$ (500—700° C),
    $2Cr + 3KNO_3 = Cr_2O_3 + 3KNO_2$ (400—550° C).

753. Cr_2O_3 — ОКСИД ХРОМА(III)

Эсколаит. Темно-зеленый, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой. Химически пассивный, не реагирует с кислотами, щелочами в раство-

ре, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства при высокой температуре; реагирует со щелочами, дисульфатом калия. Восстанавливается типичными металлами в жестких условиях, реагирует с сильными окислителями. Получение см. $752^{1,4,12}$, 757^{1}, 761^{11}, 762^{1}, $768^{2,7}$.

$M_r = 151{,}99$; $d = 5{,}21$; $t_{пл} = 2340°$ C; $t_{кип} \approx 3000°$ C.

1. $Cr_2O_{3(т)} + 15H_2O \rightleftarrows 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $рПР^{25} = 73{,}57$.
2. $Cr_2O_3 + 2MOH = 2MCrO_2 + H_2O$ (400—500° C; M = Li, Na).
3. $Cr_2O_3 + FeO = (Cr_2Fe)\,O_4$ (1600° C).
4. $Cr_2O_3 + 3K_2S_2O_7 = Cr_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$ (400—450° C).
5. $2Cr_2O_3 + O_2 = 4CrO_2$ (черн.) [400° C, p].
6. $Cr_2O_3 + 3C$ (графит) $+ 3Cl_2 = 2CrCl_3 + 3CO$ (800° C).
7. $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$ (800° C),
   $Cr_2O_3 + 3Ca = 2Cr + 3CaO$ (700—800° C).
8. $5Cr_2O_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2H_2O + 6NaBrO_3 = 5H_2Cr_2O_{7(р)} + 3Br_2 + 3Na_2SO_4$ (кип.).
9. $Cr_2O_3 + KClO_3 + 2K_2CO_3 = 2K_2CrO_4 + KCl + 2CO_2$ (500—700° C),
   $Cr_2O_3 + 3NaNO_3 + 2Na_2CO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2$ (400—600° C).

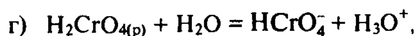
754. CrO_3 — ОКСИД ХРОМА(VI)

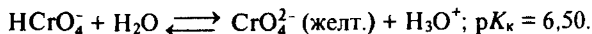
Хромовый ангидрид. Темно-красный, гигроскопичный, летучий, низкоплавкий. Термически неустойчивый; при нагревании разлагается с образованием $CrO_{2,67}$ [или Cr_3O_8, строение $(Cr_2^{V}Cr^{VI})O_8$], $CrO_{2,625}$ [или Cr_8O_{21}, строение $(Cr^{3+})_2(Cr_2O_7)_3$], $CrO_{2,5}$ (или Cr_2O_5), $CrO_{2,4}$ [или Cr_5O_{12}, строение $(Cr^{3+})_2(CrO_4)_3$], CrO_2 и Cr_2O_3. Проявляет кислотные свойства; химически растворяется в воде. В концентрированном растворе образуются изополихромовые кислоты $H_2Cr_nO_{3n+1}$ ($n = 3, 4$) и сильная дихромовая кислота $H_2Cr_2O_7$, в разбавленном растворе — сильная хромовая кислота H_2CrO_4. Реагирует со щелочами и гидратом аммиака. Очень сильный окислитель. Получение см. 761^{5}.

$M_r = 99{,}99$; $d = 2{,}70$; $t_{пл} = 195°$ C; $k_s = 167^{(20)}, 190^{(80)}$.

1. $CrO_3 \xrightarrow[-O_2]{220°\,C} CrO_{2,67} \xrightarrow[-O_2]{280°\,C} [CrO_{2,625} + CrO_{2,5} + CrO_{2,4}] \xrightarrow[-O_2]{370°\,C}$

   $\longrightarrow CrO_2$ (черн.) $\xrightarrow[-O_2]{500°\,C} Cr_2O_3$.
2. $CrO_3 + H_2O$ (по каплям) $= H_2Cr_nO_{3n+1}$ (конц., т.-красн.) [$n = 2 \div 4$].
   а) $3H_2Cr_4O_{13(р)} + H_2O = 4H_2Cr_3O_{10(р)}$ (красн.) [разбавление],
   $2H_2Cr_3O_{10(р)} + H_2O = 3H_2Cr_2O_{7(р)}$ (оранж.);
   б) $H_2Cr_2O_{7(р)} + 2H_2O = Cr_2O_7^{2-}$ (оранж.) $+ 2H_3O^+$,
   $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$;
   в) $H_2Cr_2O_{7(р)} + H_2O = 2H_2CrO_{4(р)}$ (разбавление),


г) $H_2CrO_{4(p)} + H_2O = HCrO_4^- + H_3O^+$,


$HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-}$ (желт.) $+ H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$.

3. $CrO_3 + 2HCl$ (конц.) $= CrCl_2O_{2(ж)}\downarrow + H_2O$ (0° C, в конц. H_2SO_4).
4. $CrO_3 + 2MOH$ (разб.) $= M_2CrO_4 + H_2O$ (M = Na, K).
5. $2CrO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_2Cr_2O_7 + H_2O$,
   $CrO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.
6. $2CrO_3 + 5F_2 = 2CrF_5 + 3O_2$ (выше 300° C).
7. $2CrO_{3(p)} + 3H_2S_{(p)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow$.

755. $(Cr_2Fe)O_4$ — ТЕТРАОКСИД ЖЕЛЕЗА-ДИХРОМА

Хромит. Двойной оксид, содержит Cr^{III} и Fe^{II}. Коричнево-черный, тугоплавкий, термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными сильными кислотами, щелочами. Восстанавливается углеродом, окисляется кислородом при высокой температуре. Получение см. 753^3.

$$M_r = 223{,}84; \quad d = 4{,}97; \quad t_{пл} = 2200° C; \quad pПР^{25} = 95{,}47.$$

1. $(Cr_2Fe)O_4 + 8HCl$ (конц.) $= 2CrCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$.
2. $(Cr_2Fe)O_4 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Cr_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 4H_2O$.
3. $(Cr_2Fe)O_4 + 10HNO_3$ (конц., гор.) $= 2Cr(NO_3)_3 + Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 5H_2O$.
4. $(Cr_2Fe)O_4 + 6NaOH$ (конц.) $+ 4H_2O \xrightarrow{\tau} 2Na_3[Cr(OH)_6] + Fe(OH)_2\downarrow$ (в атмосфере N_2).
5. $4(Cr_2Fe)O_4 + 24NaOH$ (конц.) $+ 14H_2O + O_2$ (воздух) $= 8Na_3[Cr(OH)_6] +$ $+ 4FeO(OH)\downarrow$.
6. $4(Cr_2Fe)O_4 + 8Na_2CO_3 + 7O_2 = 8Na_2CrO_4 + 2Fe_2O_3 + 8CO_2$ (1000—1200° C).
7. $(Cr_2Fe)O_4 + 4C$ (кокс) $= [Fe + 2Cr]$ (феррохром) $+ 4CO$ (1100—1200° C).

756. $Cr(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ХРОМА(II)

Желтый (в виде кристаллогидрата), термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Кристаллогидрат $Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O$ имеет внутрикомплексное строение $[Cr(H_2O)_4(OH)_2]$. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами. В виде суспензии легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 765^5.

$$M_r = 86{,}01; \quad pПР^{25} = 17{,}17.$$

1. $2\{Cr(OH)_2 \cdot 4H_2O\} = 2CrO(OH) + H_2 + 8H_2O$ (выше 150° C).
2. $Cr(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= CrCl_2 + 2H_2O$.
3. $4Cr(OH)_2 + 2H_2O + O_2 = 4Cr(OH)_3\downarrow$.
4. $2Cr(OH)_2 + 4CH_3COOH$ (конц.) $= [Cr_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]\downarrow$ (т.-красн.) $+ 2H_2O$.

757. $Cr(OH)_3$ — ГИДРОКСИД ХРОМА(III)

Серо-зеленый, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-голубой аморфный гидрат $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$, легко образующий коллоидный раствор при пептизации хлоридом хрома(III); при стоянии под раствором теряет реакционную способность ("стареет"). Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, щелочами. Почти не растворяется в гидрате аммиака. Получение см. 754^{8}, $758^{5,6}$, $759^{6,7}$, $766^{10,11}$, $769^{3,6}$, $770^{2,3}$.

$$M_r = 103{,}02; \qquad d = 2{,}9.$$

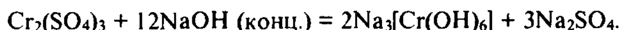
1. $Cr(OH)_3 = CrO(OH)$ [зел.] $+ H_2O$ (100° С, на воздухе),
   $2Cr(OH)_3 = Cr_2O_3 + 3H_2O$ (430—1000° С),
   $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O = Cr(OH)_3 + nH_2O$ (100° С, вак.).
2. $Cr(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 30{,}13$,
   $Cr(OH)_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Cr(OH)_6]^{3-} + 3H_3O^+$; $pПР^{25} = 16{,}00$.
3. $Cr(OH)_3 + 3HCl$ (разб.) $= CrCl_3 + 3H_2O$,
   $2Cr(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O$,
   $Cr(OH)_3 + 3HNO_3$ (разб.) $= Cr(NO_3)_3 + 3H_2O$.
4. $Cr(OH)_3 + 3HF$ (конц.) $= CrF_3\downarrow + 3H_2O$.
5. $Cr(OH)_3 + 3NaOH$ (конц.) $= Na_3[Cr(OH)_6]$,
   $Cr(OH)_3 + MOH = MCrO_2$ (зел.) $+ 2H_2O$ (300—400° С; M = Li, Na).
6. $2Cr(OH)_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$.

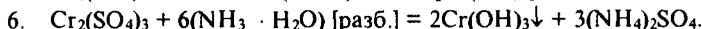
758. $Cr_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)

Светло-розовый, при нагревании разлагается. Кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ со строением $[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ хорошо растворяется в воде, кристаллогидрат $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ со строением $H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2]$ значительно хуже, безводная соль очень плохо растворяется в воде. В растворе протекает сильный гидролиз по катиону. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, жидким аммиаком. Слабый восстановитель, слабый окислитель. Образует двойные сульфаты — хромовые квасцы. Получение см. 753^{4}, 757^{3}, 768^{4}.

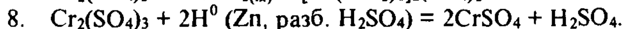
$$M_r = 392{,}18; \quad d = 3{,}012,\ 1{,}7\ (кр.); \quad t_{пл} = 80°\ C\ (кр.); \quad k_s = 64^{(25)}.$$

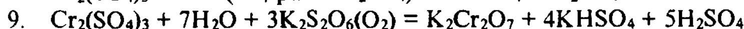
1. $2Cr_2(SO_4)_3 = 2Cr_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (выше 700° С, примесь SO_3).
2. $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (фиол.) $= Cr_2(SO_4)_3 \cdot 6H_2O$ (зел.) $+ 12H_2O$ (80° С),
   $Cr_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O = Cr_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ (115—325° С, вак.).
3. $Cr_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (комн.),
   $[Cr(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_3O^+$; $pK_к = 3{,}95$,
   $2[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+} \rightleftarrows [Cr_2(H_2O)_{10}(OH)_2]^{4+}$.
4. $Cr_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ 6H_2O \xrightarrow{\tau} H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2]$ (кип.).
5. $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,


$Cr_2(SO_4)_3 + 12NaOH$ (конц.) $= 2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Na_2SO_4$.

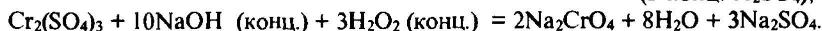

6. $Cr_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Cr(OH)_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

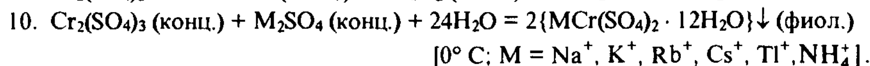

7. $Cr_2(SO_4)_3 + 12NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$ (-40° C).


8. $Cr_2(SO_4)_3 + 2H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= 2CrSO_4 + H_2SO_4$.

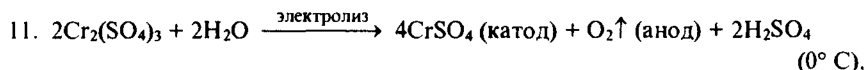

9. $Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O + 3K_2S_2O_6(O_2) = K_2Cr_2O_7 + 4KHSO_4 + 5H_2SO_4$

(в конц. H_2SO_4),


$Cr_2(SO_4)_3 + 10NaOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 8H_2O + 3Na_2SO_4$.


10. $Cr_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ M_2SO_4$ (конц.) $+ 24H_2O = 2\{MCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (фиол.)

[0° C; $M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Tl^+, NH_4^+$].


11. $2Cr_2(SO_4)_3 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 4CrSO_4$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$

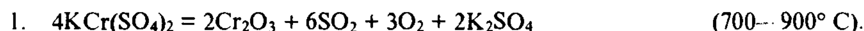
(0° C),

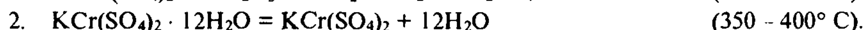

$2Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O \xrightarrow{электролиз} 4Cr\downarrow$ (катод) $+ 3O_2\uparrow$ (анод) $+ 6H_2SO_4$.

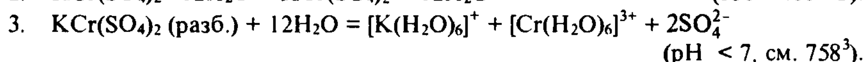
759. $KCr(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ ХРОМА(III)-КАЛИЯ

Красный, при нагревании разлагается. Темно-фиолетовый кристаллогидрат $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ (хромокалиевые квасцы) имеет строение $[K(H_2O)_6][Cr(H_2O)_6](SO_4)_2$. Кристаллогидрат хорошо растворяется в воде, безводная соль — очень плохо. В растворе протекает сильный гидролиз по катиону хрома(III). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, слабый восстановитель. Получение см. 758[10].

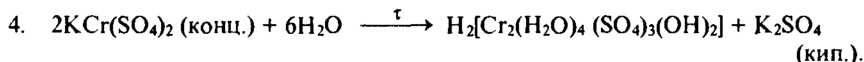
$M_r = 283{,}22$; $d = 1{,}842$ (кр.); $t_{пл} = 89°$ C (кр.); $k_s = 12{,}51^{(25)}$.


1. $4KCr(SO_4)_2 = 2Cr_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2 + 2K_2SO_4$ (700—900° C).

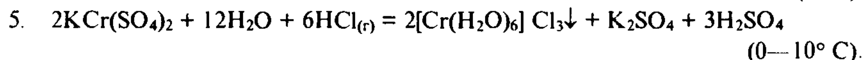

2. $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O = KCr(SO_4)_2 + 12H_2O$ (350 - 400° C).


3. $KCr(SO_4)_2$ (разб.) $+ 12H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 2SO_4^{2-}$

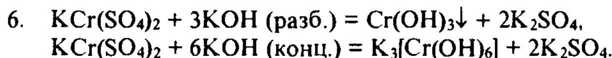
(pH < 7, см. 758[3]).


4. $2KCr(SO_4)_2$ (конц.) $+ 6H_2O \xrightarrow{\tau} H_2[Cr_2(H_2O)_4(SO_4)_3(OH)_2] + K_2SO_4$

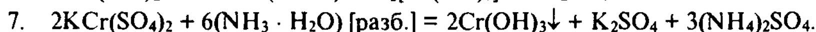
(кип.).

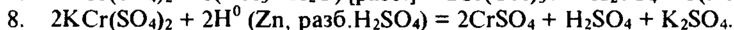

5. $2KCr(SO_4)_2 + 12H_2O + 6HCl_{(г)} = 2[Cr(H_2O)_6]Cl_3\downarrow + K_2SO_4 + 3H_2SO_4$

(0—10° C).


6. $KCr(SO_4)_2 + 3KOH$ (разб.) $= Cr(OH)_3\downarrow + 2K_2SO_4$,

$KCr(SO_4)_2 + 6KOH$ (конц.) $= K_3[Cr(OH)_6] + 2K_2SO_4$.


7. $2KCr(SO_4)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Cr(OH)_3\downarrow + K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO_4$.


8. $2KCr(SO_4)_2 + 2H^0$ (Zn, разб. H_2SO_4) $= 2CrSO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4$.


9. $2KCr(SO_4)_2 + 10KOH$ (конц.) $+ 3H_2O_2$(конц.) $= 2K_2CrO_4 + 8H_2O + 4K_2SO_4$.

760. K_2CrO_4 — ХРОМАТ КАЛИЯ

Тарапакаит. Желтый, при нагревании краснеет и плавится. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по аниону), устойчив в щелочной среде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается кислотами. Значительно

более слабый окислитель в водном растворе по сравнению с $K_2Cr_2O_7$. Вступает в реакции обмена. Получение см. 753[9], 754[4], 761[1, 6].

$M_r = 194{,}19$; $d = 2{,}732$; $t_{пл} = 968{,}3°$ C; $k_s = 63{,}0^{(20)}$, $75{,}1^{(80)}$.

1. K_2CrO_4 (разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + CrO_4^{2-}$,

   $CrO_4^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCrO_4^- + OH^-$; $pK_o = 7{,}50$.
2. $2K_2CrO_4 + 2HCl$ (разб.) = $K_2Cr_2O_7 + 2KCl + H_2O$,

   $K_2CrO_4 + 2HCl$ (< 20%-я) = $K[Cr(Cl)O_3] + KCl + H_2O$.
3. $2K_2CrO_{4(т)} + 16HCl$ (36%-я, гор.) = $2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O + 4KCl$.
4. $2K_2CrO_4 + H_2SO_4$ (разб.) = $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$.
5. $2K_2CrO_4$ (конц.) + $H_2O + 2CO_2 = K_2Cr_2O_7 + 2KHCO_3$ (комн., *p*).
6. $K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$,

   $K_2CrO_4 + Hg_2(NO_3)_2 = Hg_2CrO_4\downarrow + 2KNO_3$.
7. $K_2CrO_4 + M(NO_3)_2 = MCrO_4\downarrow + 2KNO_3$ (M = Ba, Pb, Hg).
8. $2K_2CrO_4 + 2H_2O$ (гор.) + $3H_2S_{(г)} = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 4KOH$,

   $2K_2CrO_4 + 8H_2O + 3K_2S = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 4KOH$ (в конц. KOH).
9. $2K_2CrO_4 + 5KOH$ (конц.) + $8H_2O + 3K[Sn(OH)_3] = 2K_3[Cr(OH)_6]$ + + $3K_2[Sn(OH)_6]$.
10. $K_2CrO_4 + 4H_2SO_4$ (безводн.) + $2KCl = CrCl_2O_2 + 4KHSO_4 + 2H_2O$ (30— 50° C).

761. $K_2Cr_2O_7$ — ДИХРОМАТ КАЛИЯ

Калиевый хромпик, лопецит. Оранжево-красный, плавится без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде; анион частично переходит в ион $HCrO_4^-$, который подвергается кислотному протолизу. Устойчив в кислотной среде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, разлагается щелочами. Сильный окислитель в растворе и при спекании, реагирует с типичными восстановителями. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 760[4].

$M_r = 294{,}18$; $d = 2{,}684$; $t_{пл} = 397{,}5°$ C; $k_s = 12{,}48^{(20)}$, $73{,}01^{(80)}$.

1. $4K_2Cr_2O_7 = 4K_2CrO_4 + 2Cr_2O_3 + 3O_2$ (500—600° C).
2. $K_2Cr_2O_7 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + Cr_2O_7^{2-}$,

   $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$,

   $HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$.
3. $K_2Cr_2O_7$ (конц.) $\xrightarrow[-K_2CrO_4]{}$ $K_2Cr_3O_{10}$, $K_2Cr_4O_{13}$ (т.-красн.) [кип.].
4. $K_2Cr_2O_{7(т)}$ + 14 HE (конц.) = $2CrE_3 + 3E_2 + 7H_2O + 2KE$ (E = Cl, Br, I).
5. $K_2Cr_2O_7 + 2H_2SO_4$ (96%-я) = $2KHSO_4 + 2CrO_3\downarrow + H_2O$ (75—90° C).
6. $K_2Cr_2O_7 + 2KOH$ (конц.) = $2K_2CrO_4 + H_2O$.

7. $K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 4K_2SO_4 + 7H_2O$,
$K_2Cr_2O_{7(т)} + 7H_2SO_4$ (конц.) $+ 6KBr = Cr_2(SO_4)_3 + 3Br_2 + K_2SO_4 + 7H_2O$ (кип.).

8. $K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 3H_2S = Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 7H_2O + K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + H_2O + 3H_2S = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3S\downarrow + 2KOH$,
$K_2Cr_2O_7 + 7H_2O + 3K_2S = 2K_3[Cr(OH)_6] + 3S\downarrow + 2KOH$ (в конц. KOH).

9. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 3SO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O$,
$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4$ (разб.) $+ 3KNO_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3KNO_3 + 4H_2O + K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6FeSO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + 7H_2O + K_2SO_4$.

10. $K_2Cr_2O_7 + 8HCl$ (разб.) $+ 3C_2H_5OH = 2CrCl_3 + 3CH_3C(H)O + 7H_2O + 2KCl$ (кип.).

11. $8K_2Cr_2O_7 + C_{12}H_{22}O_{11} = 8Cr_2O_3 + 8K_2CO_3 + 4CO_2 + 11H_2O$ (120—450° C).

12. $3K_2Cr_2O_7 + 21H_2SO_4$ (разб.) $+ 8Al = 6CrSO_4 + 4Al_2(SO_4)_3 + 21H_2O + 3K_2SO_4$,
$K_2Cr_2O_7 + 4Al = 2Cr + 2KAlO_2 + Al_2O_3$ (800—900° C).

13. $K_2Cr_2O_7 + 3H_2 = Cr_2O_3 + 2KOH + 2H_2O$ (500° C),
$K_2Cr_2O_7 + S = Cr_2O_3 + K_2SO_4$ (800 — 1000° C),
$K_2Cr_2O_7 + 2C$ (кокс) $= Cr_2O_3 + K_2CO_3 + CO$ (800° C).

14. $K_2Cr_2O_7 + 2AgNO_3 = Ag_2Cr_2O_7\downarrow + 2KNO_3$.

15. $K_2Cr_2O_7$ (насыщ.) $\xrightarrow{CrO_3} K_2Cr_3O_{10}, K_2Cr_4O_{13}$.

16. $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (разб.) $+ 4H_2O_2$ (конц.) $= 2[Cr(H_2O)O(O_2^{2-})_2]_{(р)}$ (син.) +
$+ 3H_2O + K_2SO_4$,
$[Cr(H_2O)O(O_2^{2-})_2]_{(р)} + L_{(ж)} = [Cr(L)O(O_2^{2-})_2]$ (син.) $+ H_2O_{(ж)}$ (L — эфир).

762. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ — ДИХРОМАТ АММОНИЯ

Оранжевый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), анион частично изменяет состав до $HCrO_4^-$ и подвергается кислотному протолизу. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель в растворе. Получение см. 754[5].

$$M_r = 252{,}06; \quad d = 2{,}15; \quad k_s = 35{,}6^{(20)},\ 115^{(80)}.$$

1. $(NH_4)_2Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + N_2 + 4H_2O$ (168—185° C).

2. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ (разб.) $= 2NH_4^+ + Cr_2O_7^{2-}$,

а) $Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightleftarrows 2HCrO_4^-$; $pK_c = 2{,}2$.

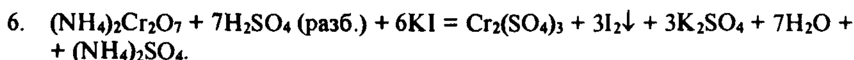
$HCrO_4^- + H_2O \rightleftarrows CrO_4^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}50$;

б) $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.

3. $(NH_4)_2Cr_2O_{7(т)} + 14\ HE$ (конц., гор.) $= 2CrE_3 + 3E_2 + 7H_2O + 2NH_4E$ (E = Cl, Br, I).

4. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2CrO_4 + (NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.

5. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2(NH_4)_2CrO_4 + H_2O$.


6. $(NH_4)_2Cr_2O_7 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ 6KI = Cr_2(SO_4)_3 + 3I_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 7H_2O +$
$+ (NH_4)_2SO_4$.

763. CrF_4 — ФТОРИД ХРОМА(IV)

Коричневый аморфный или темно-зеленый кристаллнческий, в газообразном состоянии — синий. Легкоплавкий, низкокипящий. Реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, диоксидом кремния. Образует фторокомплексы. Получение см. 752[6], 766[15].

$$M_r = 127{,}99; \quad d = 2{,}89; \quad t_{пл} \approx 200°\ C; \quad t_{кип} \approx 400°\ C.$$

1. $3CrF_4 + 10H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + H_2CrO_4 + 12HF\uparrow$ (кип.).
2. $2CrF_4 + 8HCl$ (конц., гор.) $= 2CrCl_3 + Cl_2\uparrow + 8HF$.
3. $3CrF_4 + 20NaOH$ (конц.) $= 2Na_3[Cr(OH)_6] + Na_2CrO_4 + 12NaF + 4H_2O$.
4. $CrF_4 + SiO_2 \xrightarrow{\tau} CrO_2 + SiF_4$ (350—400° C).
5. $CrF_4 + 2MF = M_2[CrF_6]$ (роз.) [в жидк. BrF_3; M = K, Rb, Cs].

764. CrF_5 — ФТОРИД ХРОМА(V)

Красный, весьма гигроскопичный, низкоплавкий, летучий. Разлагается водой, щелочами. Сильный окислитель; реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, триоксидом серы. Образует фторокомплексы. Получение см. 752[7], 754[6].

$$M_r = 146{,}99; \quad t_{пл} = 30°\ C.$$

1. $3CrF_5 + 11H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 2H_2CrO_4 + 15HF$.
2. $CrF_5 + 5HCl$ (конц.) $= CrCl_3 + Cl_2\uparrow + 5HF$.
3. $3CrF_5 + 22NaOH$ (конц.) $= Na_3[Cr(OH)_6] + 2Na_2CrO_4 + 15NaF + 8H_2O$.
4. $CrF_5 + 2SbF_{5(ж)} = (CrF_4^+)\ [Sb_2F_{11}]^-_{(ж)}$ (кор.),
   $CrF_5 + CsF = Cs[CrF_6]$ (в жидк. BrF_3).

765. $CrCl_2$ — ХЛОРИД ХРОМА(II)

Белый, возгоняется при нагреваиии в вакууме, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, при стоянии из раствора выделяется водород. Темно-голубой кристаллогидрат $CrCl_2 \cdot 4H_2O$ имеет строение $[Cr(H_2O)_4Cl_2]$; аналогичное строение имеет $CrCl_2$ в растворе. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень снльный восстановитель, легко окисляется растворенным в воде кислородом. Получение см. 752[2], 756[2], 766[13, 14].

$$M_r = 122{,}90; \quad d = 2{,}75 \div 2{,}90; \quad t_{пл} = 824°\ C; \quad t_{кип} = 1330°\ C.$$

1. $CrCl_2 \cdot 4H_2O = CrCl_2 + 4H_2O$ (113° C).
2. $CrCl_2 + 4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]$ (0° C),
   $[Cr(H_2O)_4Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_5Cl]^+ + Cl^-$,
   $[Cr(H_2O)_5Cl]^+ + H_2O \rightleftarrows [Cr(H_2O)_4Cl(OH)] + H_3O^+$.

3. $2CrCl_2 + 10H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Cr(H_2O)_4Cl_2]OH + H_2\uparrow$ (комн.).

4. $2CrCl_2 + 4H_2SO_4$ (конц.) $= Cr_2(SO_4)_3 + SO_2\uparrow + 2H_2O + 4HCl\uparrow$ (кип.),
$CrCl_2 + 4HNO_3$ (конц.) $= Cr(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2HCl\uparrow + H_2O$ (кип.).

5. $CrCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Cr(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере H_2),
$CrCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Cr(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (в атмосфере H_2).

6. $4CrCl_2 + 18H_2O + O_2 = 4[Cr(H_2O)_4Cl_2]OH$.

7. $CrCl_2 + 2KF$ (насыщ.) $= CrF_2\downarrow + 2KCl$.

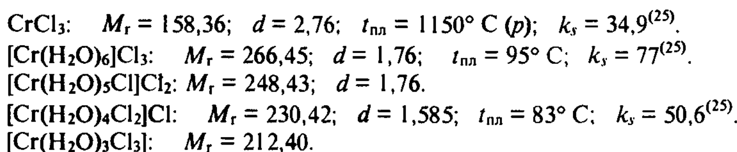
8. $2CrCl_2 + 10(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ 2NH_4Cl_{(т)} = 2[Cr(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + H_2\uparrow +$
$+ 10H_2O$ (осаждение этанолом).

9. $2CrCl_2 + H[SnCl_3] \xrightarrow{\tau} 2CrCl_3 + Sn\downarrow + HCl$ (в разб. HCl).

10. $2CrCl_2$ (конц.) $+ 2H_2O + 4Na(CH_3COO) = [Cr_2(H_2O)_2(CH_3COO)_4]\downarrow + 4NaCl$.
(т.-красн.)

766. $CrCl_3$ — ХЛОРИД ХРОМА(III)

Фиолетово-красный тугоплавкий, разлагается при прокаливании. Сублимируется при нагревании в потоке хлора. Хорошо растворяется в холодной воде (но чрезвычайно медленно, растворение ускоряется в присутствии $CrCl_2$), гидролизуется по катиону. Для кристаллогидрата $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ существуют изомеры: серо-голубой $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, светло-зеленый $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ и темно-зеленый $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$; зеленые изомеры нерастворимы в концентрированной хлороводородной кислоте. Из суспензин $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в эфире выделен коричневый кристаллогидрат $CrCl_3 \cdot 3H_2O$ со строением $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, в растворе восстанавливается атомным водородом, при высокой температуре — водородом, кальцием, хромом. Слабый восстановитель, в растворе окисляется хлорноватой кислотой, перманганатом калия, галогенами, при высокой температуре — фтором. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 752^8, 753^6, 757^3, 759^5.


$CrCl_3$: $M_r = 158{,}36$; $d = 2{,}76$; $t_{пл} = 1150°$ C (p); $k_s = 34{,}9^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$: $M_r = 266{,}45$; $d = 1{,}76$; $t_{пл} = 95°$ C; $k_s = 77^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2$: $M_r = 248{,}43$; $d = 1{,}76$.
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$: $M_r = 230{,}42$; $d = 1{,}585$; $t_{пл} = 83°$ C; $k_s = 50{,}6^{(25)}$.
$[Cr(H_2O)_3Cl_3]$: $M_r = 212{,}40$.

1. $2CrCl_3 \rightleftharpoons 2CrCl_2 + Cl_2$ (1300° C).

2. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3\downarrow \rightleftharpoons CrCl_3$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (0° C),
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftharpoons CrCl_3$ (насыщ.) $+ 6H_2O$ (кип.).

3. $[Cr(H_2O)_6]Cl_3 = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (300° C),
$[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$ (50—55° C),
$2[Cr(H_2O)_3Cl_3] = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O + CrCl_3$ (200—220° C).

4. $2\{[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\} = Cr_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (650° C),
$[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O \xrightarrow{\tau} [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$
(комн., вак., над конц. H_2SO_4).

5. $CrCl_3$ (разб.) + $6H_2O = [Cr(H_2O)_6]^{3+} + 3Cl^-$ (0—10° C, pH < 7; см. 758[3]),

$$\underset{\text{(серо-гол.)}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} \underset{H_2O}{\overset{Cl^-,\ 30-50^\circ C}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(св.-зел.)}}{[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}} \underset{H_2O}{\overset{Cl^-,\ 50-80^\circ C}{\rightleftarrows}} \underset{\text{(т.-зел.)}}{[Cr(H_2O)_4Cl_2]^+}.$$

6. $2CrCl_3$ (конц.) + $12H_2O \xrightarrow{\tau} [Cr(H_2O)_6]Cl_3 + [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ (комн.),
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (конц.) = $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 + H_2O$ (30—50° C, в разб. HCl),
$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (конц.) = $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O\downarrow$ (50— 80° C, в конц. HCl).

7. $CrCl_3 \cdot 6H_2O = [Cr(H_2O)_3Cl_3] + 3H_2O_{(ж)}\downarrow$ (комн., в эфире),
$[Cr(H_2O)_3Cl_3] + H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$ (кип.).

8. $2CrCl_3 + 3H_2O$ (пар) = $6HCl + Cr_2O_3$ (350— 450° C).

9. $CrCl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl$,
$CrCl_3 + 6NaOH$ (конц.) = $Na_3[Cr(OH)_6] + 3NaCl$.

10. $CrCl_3 + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$.

11. $2CrCl_3 + 3H_2O + 3Na_2CO_3 = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3CO_2\uparrow + 6NaCl$.

12. $4CrCl_3 + 3O_2 = 2Cr_2O_3 + 6Cl_2$ (800—1000° C).

13. $CrCl_3 + H^0$ (Zn, разб. HCl) + $4H_2O = [Cr(H_2O)_4Cl_2] + HCl$,
$2CrCl_3 + H_2 = 2CrCl_2 + 2HCl$ (420—500° C).

14. $2CrCl_3 + Cr = 3CrCl_2$ (250° C, в жидк. $AlCl_3$),
$2CrCl_3 + 3Ca = 2Cr + 3CaCl_2$ (900—1000° C, в атмосфере Ar).

15. $2CrCl_3 + 4F_2 = 2CrF_4 + 3Cl_2$ (350—500° C).

16. $2CrCl_3 + 3H_2S = Cr_2S_3 + 6HCl$ (600— 650° C).

17. $CrCl_3 + 6NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (–50° C, кат. $NaNH_2$),
$CrCl_3 + 5NH_{3(ж)} = [Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (–33,4° C, кип.).

18. $2CrCl_3 + 16NaOH$ (конц.) + $3Cl_2 = 2Na_2CrO_4 + 12NaCl + 8H_2O$.

19. $2CrCl_3 + HClO_3$ (конц.) + $4H_2O = H_2Cr_2O_{7(p)} + 7HCl\uparrow$ (кип.),
$10CrCl_3 + 6KMnO_4$ (конц.) + $9H_2SO_4$ (разб.) = $5H_2Cr_2O_{7(p)} + 6MnSO_4 +$
$+ 3K_2SO_4 + 30HCl\uparrow$ (кип.).

20. $CrCl_3 + 3KCN = Cr(CN)_3 + 3KCl$,
$CrCl_3 + 6KCN = K_3[Cr(CN)_6]$ (желт.) + $3KCl$.

21. $CrCl_3 + 6CO + Al$ (порошок) = $[Cr(CO)_6]\downarrow + AlCl_3$ (140° C, *p*, в бензоле).

22. $CrCl_3 + 3Na(C_5H_5) = [Cr(C_5H_5)_2] + 3NaCl + C_5H_5^0$ (кип. в диоксане).

23. $2CrCl_{3(p)} \xrightarrow{\text{электролиз}} 2CrCl_2$ (катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод).

767. $CrCl_2O_2$ — ДИОКСИД-ДИХЛОРИД ХРОМА

Темно-красная жидкость, низкокипящая, термически устойчивая. Разлагается во влажном воздухе («дымит»). Смешивается с жидким PCl_3O, тетрахлоридом углерода. Гидролизуется водой, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 754[3], 760[10].

$M_r = 154{,}90$; $d = 1{,}91^{(25)}$; $t_{пл} = -96{,}5°$ C; $t_{кип} = +117°$ C.

1. $CrCl_2O_2 + 2H_2O$ (по каплям) = H_2CrO_4(оранж.) + 2HCl,
 а) $H_2CrO_4 + H_2O = HCrO_4^-$ (оранж.) + H_3O^+ (разбавление),
 $HCl + H_2O = Cl^- + H_3O^+$;
 б) $HCrO_4^- + Cl^- + H_3O^+ \rightleftarrows [Cr(Cl)O_3]^-$ (оранж.) + $2H_2O$.
2. $CrCl_2O_2 + 4NaOH$ (разб.) = $Na_2CrO_4 + 2NaCl + 2H_2O$.
3. $CrCl_2O_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $(NH_4)_2CrO_4 + 2NH_4Cl + 2H_2O$.

768. Cr_2S_3 — СУЛЬФИД ХРОМА(III)

Черный, плавится под избыточным давлением пара серы, при прокаливании разлагается, на воздухе окисляется. Не растворяется в воде. Прокаленный продукт не гидролизуется водой (в отличие от Al_2S_3). Не осаждается из раствора вследствие полного гидролиза ионов Cr^{3+} и S^{2-} при их совместном присутствии (как ионы Al^{3+} и S^{2-}). Разлагается водяным паром, кислотами, щелочами, частично — гидратом аммиака. Получение см. 752[10], 766[16].

$M_r = 200{,}19$; $d = 3{,}77$; $t_{пл} \approx 1000°$ C (p).

1. $Cr_2S_3 = CrS$ (черн.) + 2S (1350° C, вак.).
2. $Cr_2S_3 + 3H_2O$ (пар) = $Cr_2O_3 + 3H_2S$ (400— 450° C).
3. $Cr_2S_3 + 6HCl$ (конц.) = $2CrCl_3 + 3H_2S\uparrow$.
4. $Cr_2S_3 + 6H_2SO_4$ (конц.) = $Cr_2(SO_4)_3 + 3S\downarrow + 3SO_2 + 6H_2O$,
 $Cr_2S_3 + 30HNO_3$ (конц., гор.) = $2Cr(NO_3)_3 + 3H_2SO_4 + 24NO_2 + 12H_2O$.
5. $Cr_2S_3 + 12NaOH$ (конц.) = $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Na_2S + 6H_2O$.
6. $Cr_2S_{3(т)} + 3(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] + $3H_2O \rightleftarrows 2Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4HS$.
7. $Cr_2S_3 + 3O_2 = Cr_2O_3 + 3SO_2$ (800—900° C).

769. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНХРОМА(III)

Оранжево-желтый, при нагревании разлагается. Чувствителен к свету. Умеренно растворяется в холодной воде, в разбавленном растворе протекает акватация. Устойчив в сернокислотной и азотнокислотной средах. Разлагается кипящей водой, концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Получение см. 765[8], 766[17].

$M_r = 260{,}54$; $d = 1{,}59$.

1. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 = CrCl_3 + 6NH_3$ (выше 600° C).
2. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$(конц.) = $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ (оранж.) + $3Cl^-$ (комн.).
3. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3H_2O = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_3\uparrow + 3NH_4Cl$ (кип.).
4. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (насыщ.) + HCl (конц., гор.) = $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2\downarrow + NH_4Cl$.
5. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ (конц.) + $3HNO_3$ (конц.) = $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3\downarrow + 3HCl$ (0° C).
6. $[Cr(NH_3)_6]Cl_3 + 3NaOH$ (разб.) = $Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 6NH_3\uparrow$ (кип.).

770. $Na_3[Cr(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОХРОМАТ(III) НАТРИЯ

Зеленый, термически неустойчивый. В растворе устойчив в сильнощелочной среде. Разлагается горячей водой, кислотами. Более сильный восстановитель и более слабый окислитель, чем $Cr_2(SO_4)_3$ и $Cr(NO_3)_3$. Не восстанавливается атомным водородом. Получение см. 757[5], 758[5].

$$M_r = 223{,}01.$$

1. $Na_3[Cr(OH)_6] = CrO(OH) + 3NaOH + H_2O$ (200° C),
   $Na_3[Cr(OH)_6] = NaCrO_2 + 2NaOH + 2H_2O$ (400° C).
2. $Na_3[Cr(OH)_6] + 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [Cr(OH)_6]^{3-}$ (в 10%-м NaOH),
   $Na_3[Cr(OH)_6]$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $Cr(OH)_3\downarrow + 3NaOH$
   (разбавление водой или кип.).
3. $Na_3[Cr(OH)_6] + 3HCl$ (разб.) $= Cr(OH)_3\downarrow + 3NaCl + 3H_2O$,
   $Na_3[Cr(OH)_6] + 6HCl$ (конц.) $= CrCl_3 + 3NaCl + 6H_2O$.
4. $2Na_3[Cr(OH)_6] + 3NaClO$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + 3NaCl + 2NaOH + 5H_2O$.
5. $2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH$ (конц.) $+ 3Br_2 = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$,
   $2Na_3[Cr(OH)_6] + NaBrO_3$ (конц.) $= 2Na_2CrO_4 + NaBr + 2NaOH + 5H_2O$.
6. $2Na_3[Cr(OH)_6]_{(р)} + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 8NaOH + 2H_2O$ (кип.),
   $2Na_3[Cr(OH)_6] + 4NaOH$ (конц.) $+ 3PbO_2 = 2Na_2CrO_4 + 3Na_2[Pb(OH)_4] +$
   $+ 2H_2O$.

771. $[Cr(CO)_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛХРОМ

Белый, летучий, термически неустойчивый. Чувствителен к свету. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой. Окисляется хлором, кислородом. Восстанавливается натрием. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 766[21].

$$M_r = 220{,}06; \quad d = 1{,}77; \quad t_{пл} = 154{,}5° C\ (p).$$

1. $[Cr(CO)_6] = Cr + 6CO$ (120–200° C).
2. $[Cr(CO)_6] + 18HNO_3$ (конц.) $= Cr(NO_3)_3 + 15NO_2\uparrow + 6CO_2\uparrow + 9H_2O$.
3. $4[Cr(CO)_6] + 15O_2 = 2Cr_2O_3 + 24CO_2$ (300° C).
4. $2[Cr(CO)_6] + 3Cl_2 \xrightarrow{\tau} 2CrCl_3 + 12CO$ (комн.).
5. $[Cr(CO)_6] + 2Na = Na_2[Cr(CO)_5]$ (желт.) $+ CO\uparrow$ (–40° C, в жидк. NH_3).
6. $2[Cr(CO)_6] + 4N_2O_5 = 2Cr(NO_3)_3 + 12CO\uparrow + 2NO\uparrow$ (в жидк. CCl_4).
7. $[Cr(CO)_6] + C_6H_{6(ж)} = [Cr(C_6H_6)_2]$ (кор.) $+ 6CO\uparrow$ (кип.).

МОЛИБДЕН

772. Mo — МОЛИБДЕН

Светло-серый металл; достаточно твердый, пластичный. Устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, водородом, иодом. Пассивируется дымящей азотной кислотой. Реагирует с

водяным паром, концентрированными серной и азотной кислотами (особенно хорошо — в смеси с фтороводородной кислотой), при сплавлении — со щелочами на воздухе, кислородом, галогенами, серой, моно- и диоксидом углерода, сероводородом. Промышленно важен сплав с железом — ферромолибден (≥ 55% Mo). Получение см. 774[10], 777[6], 778[1,6], 779[1,3].

$M_r = 95,94$; $d = 10,23$; $t_{пл} = 2620°$ C; $t_{кип} = 4630°$ C.

1. $Mo + 2H_2O$ (пар) $= MoO_2 + 2H_2$ (700—800° C).
2. $Mo_{(т)} + 4H_2SO_4$ (конц.) $\rightleftarrows H_4[Mo(SO_4)O_4]_{(р)} + 3SO_2 + 2H_2O$.
3. $Mo + 2HNO_3$ (30%-я, гор.) $= MoO_3\downarrow + 2NO\uparrow + H_2O$.
4. $Mo + 4HF$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц., гор.) $= H_2[MoO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$.
5. $2Mo + 4NaOH + 3O_2$ (воздух) $= 2Na_2MoO_4 + 2H_2O$ (400—500° C).
6. $Mo + 2NaOH + 3NaNO_3 = Na_2MoO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$ (350—400° C),
   $Mo + 2KOH + KClO_3 = K_2MoO_4 + KCl + H_2O$ (400° C).
7. $Mo + 3F_2 = MoF_6$ (20—50° C),
   $2Mo$ (порошок) $+ 5Cl_2 = 2MoCl_5$ (40—100° C).
8. $2Mo + 3O_2 = 2MoO_3$ (600—700° C, примесь MoO_2).
9. $Mo + 2S = MoS_2$ (600—700° C),
   $Mo + 2H_2S = MoS_2 + 2H_2$ (выше 800° C).
10. $Mo + 2CO_2 = MoO_2 + 2CO$ (1200° C),
    $Mo + 6CO = [Mo(CO)_6]$ (200° C, *p*).

773. MoO_2 — ОКСИД МОЛИБДЕНА(IV)

Коричнево-фиолетовый, летучий при прокаливании, разлагается при высокой температуре. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается в виде $MoO(OH)_2$. Разлагается концентрированной азотной кислотой, частично реагирует с концентрированными щелочами. Окисляется хлором, восстанавливается водородом. Легко хлорируется и сульфидируется. Получение см. 772[1,10], 774[10], 778[2,3].

$M_r = 127,94$; $d = 6,47$; $рПР^{18} = 50,0$.

1. $3MoO_2 = Mo + 2MoO_3$ (1800° C).
2. $MoO_2 + 2HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
3. $MoO_{2(т)} + 2NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows Na_2MoO_{3(р)}$ (гол.) $+ H_2O$.
4. $MoO_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2O$ (700° C).
5. $MoO_2 + 2Cl_2 = MoCl_2O_2$ (350° C).
6. $MoO_2 + 2CCl_4 = MoCl_4 + 2CCl_2O$ (250° C).
7. $MoO_2 + 2H_2S = MoS_2 + 2H_2O$ (400° C).

774. MoO_3 — ОКСИД МОЛИБДЕНА(VI)

Молибдит. Белый (крупные кристаллы — светло-зеленые), при нагревании обратимо желтеет, перегоняется с водяным паром. Не реагирует с водой. Из

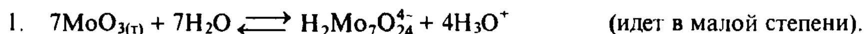
холодного раствора осаждается желтый гидрат $MoO_3 \cdot 2H_2O$ (менее точно $H_2MoO_4 \cdot H_2O$), из горячего раствора -- белый гидрат $MoO_3 \cdot H_2O$ (менее точно H_2MoO_4 — молибденовая кислота); они легко обезвоживаются концентрированной азотной кислотой, чувствительны к свету (синеют вследствие частичного восстановления Mo^{VI} до Mo^{V}). Проявляет кислотные свойства, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Переводится в раствор концентрированными кислотами (кроме азотной). В растворе восстанавливается атомным водородом, при нагревании -- водородом, калием. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 772[3, 8], 773[2], 775[1, 4], 778[4, 7], 779[2].

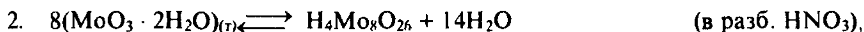
MoO_3: $M_r = 143{,}94$; $d = 4{,}692$; $t_{пл} = 795°$ C;

$t_{кип} = 1155°$ C; $k_s = 0{,}138^{(20)}$, $2{,}107^{(80)}$.

$MoO_3 \cdot H_2O$: $M_r = 161{,}95$; $d = 3{,}112$; $k_s = 0{,}29^{(25)}$; $0{,}5^{(80)}$.

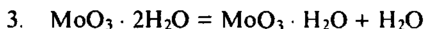
$MoO_3 \cdot 2H_2O$: $M_r = 179{,}97$; $d = 3{,}124$; $k_s = 0{,}14^{(18)}$.


1. $7MoO_{3(т)} + 7H_2O \rightleftarrows H_2Mo_7O_{24}^{4-} + 4H_3O^+$ (идет в малой степени).

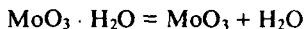

2. $8(MoO_3 \cdot 2H_2O)_{(т)} \rightleftarrows H_4Mo_8O_{26} + 14H_2O$ (в разб. HNO_3),

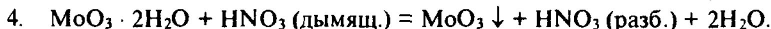

$H_4Mo_8O_{26} + H_2O \rightleftarrows H_3Mo_8O_{26}^{-} + H_3O^+$; $pK_к = 1{,}84$,

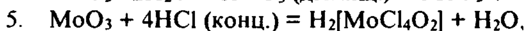

$H_3Mo_8O_{26}^{-} + H_2O \rightleftarrows H_2Mo_8O_{26}^{2-} + H_3O^+$; $pK_к = 5{,}01$.

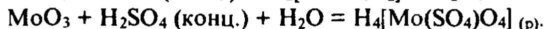

3. $MoO_3 \cdot 2H_2O = MoO_3 \cdot H_2O + H_2O$

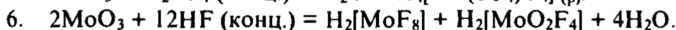
(70--115° C или над конц. H_2SO_4, вак.),


$MoO_3 \cdot H_2O = MoO_3 + H_2O$ (150—450° C).


4. $MoO_3 \cdot 2H_2O + HNO_3$ (дымящ.) $= MoO_3\downarrow + HNO_3$ (разб.) $+ 2H_2O$.


5. $MoO_3 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[MoCl_4O_2] + H_2O$,

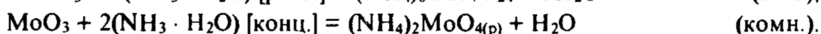

$MoO_3 + H_2SO_4$ (конц.) $+ H_2O = H_4[Mo(SO_4)O_4]_{(р)}$.


6. $2MoO_3 + 12HF$ (конц.) $= H_2[MoF_8] + H_2[MoO_2F_4] + 4H_2O$.


7. $MoO_3 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2MoO_4 + H_2O$.


8. $MoO_3 + 2MOH = M_2MoO_4 + H_2O$ (500—600° C; M = Li, Na, K).

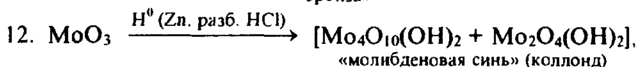

9. $7MoO_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O$ (0° C),


$MoO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2MoO_{4(р)} + H_2O$ (комн.).

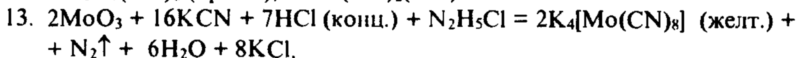

10. $MoO_3 + 3H_2 = Mo + 3H_2O$ (650—1000° C),


$MoO_3 + H_2 = MoO_2 + H_2O$ (450--470° C).


11. $MoO_3 + nK_{(ж)} \xrightarrow{\tau} K_nMoO_3$ (красн., $n = 0{,}26$; гол., $n = 0{,}30$)
«молибденовая бронза»

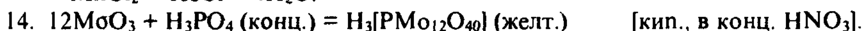

12. $MoO_3 \xrightarrow{H^0\ (Zn,\ разб.\ HCl)} [Mo_4O_{10}(OH)_2 + Mo_2O_4(OH)_2]$,
«молибденовая синь» (коллоид)


$Mo_5O_7(OH)_8$ (красн.), $MoO(OH)_2$(зел.).


13. $2MoO_3 + 16KCN + 7HCl$ (конц.) $+ N_2H_5Cl = 2K_4[Mo(CN)_8]$ (желт.) +
$+ N_2\uparrow + 6H_2O + 8KCl$.



$5K_4[Mo(CN)_8] + 8HCl$ (разб.) $+ KMnO_4 = 5K_3[Mo(CN)_8]$ (желт.) +
$+ MnCl_2 + 6KCl + 4H_2O$.

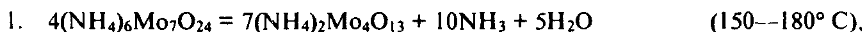


14. $12MoO_3 + H_3PO_4$ (конц.) $= H_3[PMo_{12}O_{40}]$ (желт.) [кип., в конц. HNO_3].

775. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$—24-ОКСОГЕПТАМОЛИБДАТ(VI) АММОНИЯ

Парамолибдат аммония. Белый, термически неустойчивый. Очень хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону и аниону). Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель, реагирует с водородом, иодоводородом, сероводородом и другими сильными восстановителями. Молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ устойчив в растворе в присутствии избытка гидрата аммиака. Получение см. 774^9.

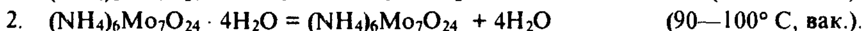
$M_r = 1163{,}79$; $d = 2{,}498$ (кр.); $k_s = 280^{(20)}$, $470^{(80-90)}$.



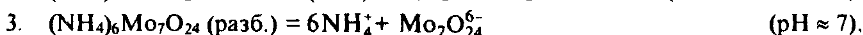
1. $4(NH_4)_6Mo_7O_{24} = 7(NH_4)_2Mo_4O_{13} + 10NH_3 + 5H_2O$ (150—180° С),



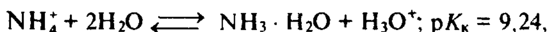
$(NH_4)_6Mo_7O_{24} = 6NH_3 + 7MoO_3 + 3H_2O$ (350—450° С).



2. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O = (NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$ (90—100° С, вак.).



3. $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (разб.) $= 6NH_4^+ + Mo_7O_{24}^{6-}$ (pH ≈ 7).



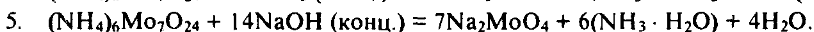
$NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$,



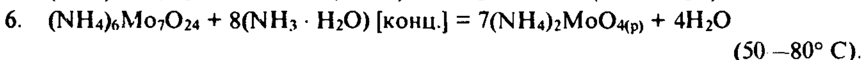
$Mo_7O_{24}^{6-} + H_2O \rightleftarrows HMo_7O_{24}^{5-} + OH^-$; $pK_o = 9{,}24$.



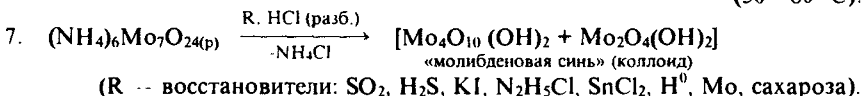
4. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 6HNO_3$ (конц.) $= 7MoO_3\downarrow + 6NH_4NO_3 + 3H_2O$ (кип.).



5. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 14NaOH$ (конц.) $= 7Na_2MoO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O) + 4H_2O$.

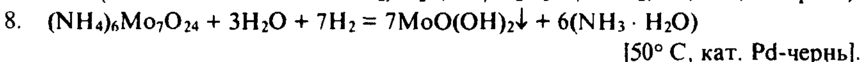


6. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 7(NH_4)_2MoO_{4(p)} + 4H_2O$ (50—80° С).

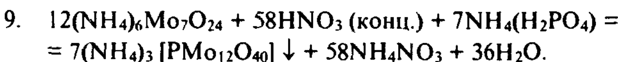


7. $(NH_4)_6Mo_7O_{24(p)} \xrightarrow[-NH_4Cl]{R,\ HCl\ (разб.)} [Mo_4O_{10}(OH)_2 + Mo_2O_4(OH)_2]$
«молибденовая синь» (коллоид)

(R — восстановители: SO_2, H_2S, KI, N_2H_5Cl, $SnCl_2$, H^0, Mo, сахароза).



8. $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 3H_2O + 7H_2 = 7MoO(OH)_2\downarrow + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [50° С, кат. Pd-чернь].

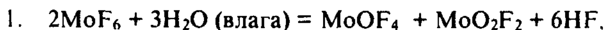


9. $12(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 58HNO_3$ (конц.) $+ 7NH_4(H_2PO_4) =$
$= 7(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]\downarrow + 58NH_4NO_3 + 36H_2O$.

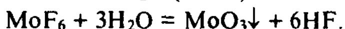
776. MoF_6 — ФТОРИД МОЛИБДЕНА(VI)

Белое твердое вещество, бесцветная жидкость. Легкоплавкий, низкокипящий. Чувствителен к влаге воздуха. Хорошо растворяется в жидком HF. Весьма реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами, водородом, кремнием. Образует фторокомплексы. Получение см. 772^7, 779^4.

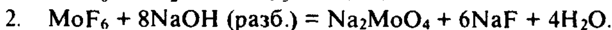
$M_r = 209{,}93$; $d = 2{,}543^{(19)}$; $t_{пл} = 17{,}58°$ С; $t_{кип} = 33{,}88°$ С.



1. $2MoF_6 + 3H_2O$ (влага) $= MoOF_4 + MoO_2F_2 + 6HF$,



$MoF_6 + 3H_2O = MoO_3\downarrow + 6HF$.



2. $MoF_6 + 8NaOH$ (разб.) $= Na_2MoO_4 + 6NaF + 4H_2O$.

3. $2MoF_6 + H_2 = 2MoF_5 + 2HF$ (150—200° C, примесь — зел. MoF_4).

4. $4MoF_6 + Si + 6HF_{(ж)} = 4H[MoF_6] + H_2[SiF_6]$.

5. $MoF_6 + 2H_2O + 2KF$ (конц.) $= K_2[MoO_2F_4]\downarrow + 4HF$ (0° C).

6. $MoF_6 + 3H_2O + 3NH_4F$ (конц.) $= (NH_4)_3[MoO_3F_3]\downarrow + 6HF$ (0° C).

777. $MoCl_5$ — ХЛОРИД МОЛИБДЕНА(V)

Черно-синий, чрезвычайно гигроскопичный, при нагревании сублимируется и разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Реагирует с водой, кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, окисляется кислородом при нагревании. Получение см. 772[7].

$M_r = 273{,}21$; $d = 2{,}927$; $t_{пл} = 194°$ C; $t_{кип} = 268°$ C.

1. $MoCl_5 = MoCl_3 + Cl_2$ (300—350° C).
2. $MoCl_5 + H_2O$ (влага) $= MoCl_3O + 2HCl$,
   $2MoCl_5 + 5H_2O = H_2[MoCl_5O]$ (зел.) $+ 5HCl + MoO(OH)_3\downarrow$ (кор.).
3. $MoCl_5 + HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = MoO_3\downarrow + NO_2\uparrow + 5HCl\uparrow$ (кип.).
4. $MoCl_5 + 5NaOH$ (разб.) $= MoO(OH)_3\downarrow + 5NaCl + H_2O$.
5. $2MoCl_{5(ж)} + O_2 = 2MoCl_4O$ (зел.) $+ Cl_2$ (200° C).
6. $2MoCl_5 + 5H_2 = 2Mo + 10HCl$ (900° C).
7. $3MoCl_5 + 6CO + 5Al = 3[Mo(CO)_6] + 5AlCl_3$ (100° C, *p*, в эфире).

778. MoS_2 — СУЛЬФИД МОЛИБДЕНА(IV)

Молибденит. Серо-голубой кристаллический или черный порошок; очень мягкий, жирный на ощупь (как графит), летучий при нагревании, тугоплавкий. Не растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, «царской водкой», кислородом, водородом. Получение см. 772[9], 773[7].

$M_r = 160{,}07$; $d = 4{,}68 \div 5{,}06$; $t_{пл} \approx 2100°$ C.

1. $MoS_2 = Mo + 2S$ (1100° C, вак.).
2. $MoS_2 + 2H_2O$ (пар) $= MoO_2 + 2H_2S$ (500° C).
3. $MoS_2 + 2H_2SO_4$ (конц., хол.) $= MoO_2\downarrow + 2S\downarrow + 2SO_2 + 2H_2O$.
4. $MoS_2 + 18HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 18NO_2 + 2H_2SO_4 + 7H_2O$ (кип.).
5. $3MoS_2 + 18HNO_3$ (конц.) $+ 12HCl$ (конц.) $= 3H_2[MoCl_4O_2] + 18NO\uparrow +$
   $+ 6H_2SO_4 + 6H_2O$.
6. $MoS_2 + 2H_2 = Mo + 2H_2S$ (800° C).
7. $2MoS_2 + 7O_2 = 2MoO_3 + 4SO_2$ (400—600° C).
8. $2MoS_2 + 6Na_2CO_3 + 9O_2 = 2Na_2MoO_4 + 4Na_2SO_4 + 6CO_2$ (600— 800° C).

779. $[Mo(CO)_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛМОЛИБДЕН

Белый, летучий, термически неустойчивый. В твердом состоянии устойчив на воздухе, в этанольном растворе разлагается O_2 воздуха. Перегоняется с водя-

ным паром. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированными кислотами. Реагирует с натрием, галогенами. Получение см. 772[10], 777[7].

$M_r = 264{,}00$; $d = 1{,}96$; $t_{пл} = 148°$ C; $t_{кип} = 155°$ C (разл.).

1. $[Mo(CO)_6] = Mo + 6CO$ (выше 155° C).
2. $[Mo(CO)_6] + 18HNO_3$ (конц.) $= MoO_3\downarrow + 6CO_2\uparrow + 18NO_2 + 9H_2O$ (кип.).
3. $[Mo(CO)_6] + 3O_2$ (воздух) $= Mo\downarrow + 6CO_2$ (в этаноле).
4. $[Mo(CO)_6] + 9F_2 = MoF_6 + 6COF_2$ (50—70° C).

ВОЛЬФРАМ

780. W — ВОЛЬФРАМ

Светло-серый металл: очень твердый, пластичный (технический продукт — хрупкий). Наиболее тугоплавкий из всех металлов. Устойчив на воздухе. Малореакционноспособный: не реагирует с водой, разбавленными и концентрированными кислотами (кроме смеси азотной и фтороводородной кислот), щелочами, гидратом аммиака, водородом, иодом. Окисляется кислородом, галогенами; реагирует с серой, углеродом, сероводородом, моно- и диоксидом углерода. Промышленно важен сплав с железом — ферровольфрам (65—80% W). Получение см. 781[8], 785[1, 3].

$M_r = 183{,}85$; $d = 19{,}35$; $t_{пл} = 3387°$ C; $t_{кип} \approx 6000°$ C.

1. $W + 2H_2O$ (пар) $= WO_2 + 2H_2$ (выше 600° C).
2. $W + 4HF$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц., гор.) $\xrightarrow{\tau} H_2[WO_2F_4] + 2NO\uparrow + 2H_2O$ (примесь $H_2[WF_8]$).
3. $2W + 3O_2 = 2WO_3$ (выше 500° C).
4. $2W + 4NaOH + 3O_2 = 2Na_2WO_4 + 2H_2O$ (500—600° C),
   $W + 3NaNO_3 + 2NaOH = Na_2WO_4 + 3NaNO_2 + H_2O$ (400—500° C).
5. $W + 3F_2 = WF_6$ (20—150° C, сгорание во фторе),
   $W + 3Cl_2 = WCl_6$ (500—800° C, в токе хлора).
6. $W + 2E = WE_2$ (800° C, p; E = S, Se).
7. $W \xrightarrow{C\ (графит)} WC,\ W_2C$ (1430—1630° C, в атмосфере H_2).
8. $W + 2H_2S = WS_2 + 2H_2$ (выше 400° C).
9. $W + 2CO_2 = WO_2 + 2CO$ (1200° C).
10. $W + 6CO = [W(CO)_6]$ (200—300° C, p).

781. WO_3 — ОКСИД ВОЛЬФРАМА(VI)

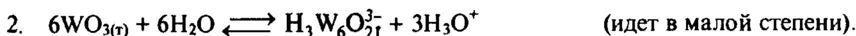
Светло-желтый, при нагревании становится оранжевым. Летучий при прокаливании. Очень плохо реагирует с водой, при стоянии на свету водная суспензия синеет. Из раствора осаждаются малорастворимые гидраты: желтый $WO_3 \cdot 2H_2O$ (менее точно $H_2WO_4 \cdot H_2O$), при кипячении в кислотной среде —

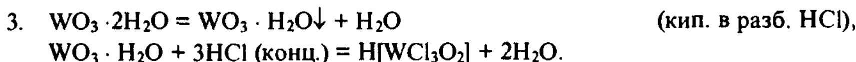
белый $WO_3 \cdot H_2O$ (менее точно H_2WO_4 — вольфрамовая кислота, тунгстит). Проявляет кислотные свойства, медленно реагирует с концентрированными щелочами, гидратом аммиака, при высокой температуре — с оксидами металлов. Переводится в раствор галогеноводородными кислотами. В растворе восстанавливается атомным водородом, при высокой температуре — водородом, вольфрамом, углеродом. Легко фторируется и хлорируется. Образует гетерополисоединения. Получение см. 780^3, $782^{1,3}$.

$$M_r = 231{,}85; \quad d = 7{,}16 \div 7{,}27; \quad t_{пл} = 1473°\ C;$$

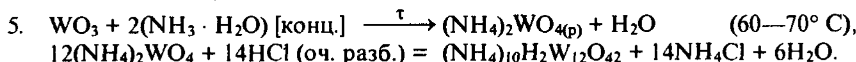
$$t_{кип} \approx 1800°\ C; \quad k_s = 0{,}002^{(18)}.$$

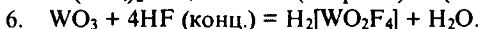

1. $WO_3 \cdot 2H_2O = WO_3 \cdot H_2O + H_2O$ (70—100° C),
$WO_3 \cdot H_2O = WO_3 + H_2O$ (180—350° C).

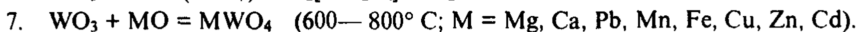

2. $6WO_{3(т)} + 6H_2O \rightleftarrows H_3W_6O_{21}^{3-} + 3H_3O^+$ (идет в малой степени).


3. $WO_3 \cdot 2H_2O = WO_3 \cdot H_2O\downarrow + H_2O$ (кип. в разб. HCl),
$WO_3 \cdot H_2O + 3HCl$ (конц.) $= H[WCl_3O_2] + 2H_2O$.

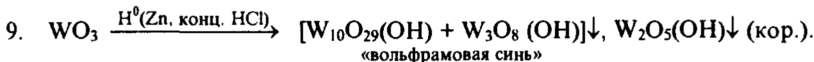

4. $WO_3 + 2MOH$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} M_2WO_4 + H_2O$ (кип.; M = Li, Na, K).


5. $WO_3 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\xrightarrow{\tau} (NH_4)_2WO_{4(р)} + H_2O$ (60—70° C),
$12(NH_4)_2WO_4 + 14HCl$ (оч. разб.) $= (NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 14NH_4Cl + 6H_2O$.


6. $WO_3 + 4HF$ (конц.) $= H_2[WO_2F_4] + H_2O$.


7. $WO_3 + MO = MWO_4$ (600—800° C; M = Mg, Ca, Pb, Mn, Fe, Cu, Zn, Cd).

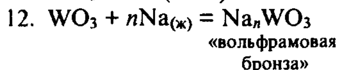

8. $WO_3 + 3H_2 = W + 3H_2O$ (1000—1200° C).


9. $WO_3 \xrightarrow{H^0(Zn,\ конц.\ HCl)} [W_{10}O_{29}(OH) + W_3O_8(OH)]\downarrow,\ W_2O_5(OH)\downarrow$ (кор.).
«вольфрамовая синь»


10. $2WO_3 + 6F_2 = 2WF_6 + 3O_2$ (300—450° C),


$WO_3 + 3CCl_4 = WCl_6 + 3CCl_2O$ (450° C, *p*).


11. $WO_3 + 4C$ (кокс) $= WC + 3CO$ (900—1000° C, в атмосфере CH_4).


12. $WO_3 + nNa_{(ж)} = Na_nWO_3$
«вольфрамовая бронза»

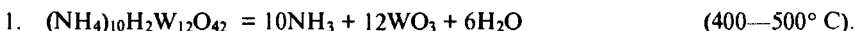
(син.-фиол., $n = 0{,}3$; красн., $n = 0{,}6$; желт., $n = 0{,}9$).


13. $12WO_3 + H_3PO_4$ (конц.) $= H_3[PW_{12}O_{40}]_{(р)}$ (бц.) [кип., в конц. HNO_3].

782. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42}$ — 42-ОКСОДОДЕКАВОЛЬФРАМАТ(VI) ДИВОДОРОДА-ДЕКААММОНИЯ

Паравольфрамат аммония. Белый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в воде, разбавленной хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Вольфрамат аммония $(NH_4)_2WO_4$ устойчив только в аммиачном растворе. Получение см. 781^5.

$$M_r = 3060{,}56; \quad k_s = 1{,}08^{(17)},\ 8{,}6^{(70)}.$$


1. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} = 10NH_3 + 12WO_3 + 6H_2O$ (400—500° C).

2. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} \cdot 4H_2O = (NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 4H_2O$ (40° C, вак.).
3. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 10HCl$ (конц.) $= 12WO_3\downarrow + 10NH_4Cl + 6H_2O$ (кип.).
4. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 24NaOH$ (конц.) $= 12Na_2WO_4 + 10(NH_3 \cdot H_2O) + 8H_2O$.
5. $(NH_4)_{10}H_2W_{12}O_{42} + 14(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 12(NH_4)_2WO_{4(p)} + 8H_2O$.

783. WCl_6 — ХЛОРИД ВОЛЬФРАМА(VI)

Черно-фиолетовый, весьма гигроскопичный. При нагревании плавится, кипит и разлагается. Чувствителен к действию влаги воздуха («дымит»). Неустойчив на свету. Реакционноспособный; гидролизуется водой (медленно — на холоду, быстро — при кипячении), реагирует со щелочами. Восстанавливается водородом, типичными металлами. Получение см. 780[5], 781[10].

$M_r = 396{,}57$; $d = 3{,}52$; $t_{пл} = 275°$ C; $t_{кип} = 347°$ C.

1. $2WCl_6 = 2WCl_5 + Cl_2$ (выше 350° C).
2. $2WCl_6 + 3H_2O$ (влага) $= WCl_4O$ (оранж.) $+ WCl_2O_2$ (желт.) $+ 6HCl$,
   $WCl_6 + 3H_2O = WO_3\downarrow + 6HCl$ (кип.).
3. $WCl_6 + 8NaOH$ (конц.) $= Na_2WO_4 + 6NaCl + 4H_2O$.
4. $WCl_6 + 6CO + 2Al = [W(CO)_6]\downarrow + 2AlCl_3$ (200° C, *p*, в эфире).

784. WC — МОНОКАРБИД ВОЛЬФРАМА

Серо-синий, очень твердый (почти как алмаз), тяжелый, термически устойчивый. Химически пассивный: устойчив на воздухе, не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой, «царской водкой». Реагирует с кислородом, хлором. Промышленно важен сплав с кобальтом — победит (≈ 90% WC). Получение см. 780[7], 781[11], 785[1].

$M_r = 195{,}86$; $d = 15{,}63$; $t_{пл} = 2780°$ C (разл.).

1. $WC = W + C$ (графит) [выше 2780° C].
2. $WC + 10HNO_3$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} WO_3\downarrow + CO_2\uparrow + 10NO_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.),
   $WC + 4HCl$ (конц.) $+ 10HNO_3$ (конц.) $= H_2[WCl_4O_2] + 10NO_2\uparrow + 6H_2O +$
   $+ CO_2\uparrow$ (кип.).
3. $2WC + 8NaOH + 5O_2 = 2Na_2WO_4 + 2Na_2CO_3 + 4H_2O$ (500—550° C).
4. $WC + 2O_2 = WO_3 + CO$ (800—1200° C).
5. $WC + 3Cl_2 = WCl_6 + C$ (графит) [до 400° C].

785. $[W(CO)_6]$ — ГЕКСАКАРБОНИЛВОЛЬФРАМ

Белый, низкоплавкий, летучий в вакууме, разлагается при нагревании. В сухом виде устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается концентрированной азотной кислотой, реагирует с кислородом. Получение см. 780[10], 783[4].

$M_r = 351{,}91$; $d = 2{,}65$; $t_{пл} = 169°$ C; $t_{кип} = 175°$ C.

1. $[W(CO)_6] = W + 6CO$ (выше 375° C).
   $[W(CO)_6] = WC + 4CO + CO_2$ (≈ 1030° C).
2. $[W(CO)_6)] + 18HNO_3$ (конц.) $= WO_3\downarrow + 6CO_2\uparrow + 18NO_2\uparrow + 9H_2O$ (кип.).
3. $[W(CO)_6] + 3O_2$ (воздух) $= W\downarrow + 6CO_2\uparrow$ (кип. в этаноле).
4. $2[W(CO)_6] + 28NaOH + 9O_2 = 2Na_2WO_4 + 12Na_2CO_3 + 14H_2O$ (400—500° C).

ЭЛЕМЕНТЫ VIIБ-ГРУППЫ

МАРГАНЕЦ

786. Mn — МАРГАНЕЦ

Серебристо-белый или светло-серый металл, более твердый и хрупкий по сравнению с железом. В виде очень мелкого порошка пирофорен. В холодной воде пассивируется. Реагирует с водяным паром, кислотами, галогенами, кислородом, серой. Поглощает водород, но не реагирует с ним. Промышленно важен сплав с железом — ферромарганец (≥ 70% Mn). Получение см. 788[11], 789[13], 793[13], 801[1].

$M_r = 54{,}938$; $d = 7{,}44$; $t_{пл} = 1245°$ C; $t_{кип} = 2080°$ C.

1. Mn (порошок) + $2H_2O$ (пар) $= Mn(OH)_2 + H_2$ (150° C).
2. Mn (порошок) + $2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + H_2\uparrow$,
   Mn (порошок) + H_2SO_4 (разб.) $= MnSO_4 + H_2\uparrow$.
3. $Mn + 2H_2SO_4$ (конц.) $= MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (70—80° C),
   $3Mn + 8HNO_3$ (разб., гор.) $= 3Mn(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
4. Mn (порошок) + $2H_2O + 2NH_4Cl$ (конц.) $= MnCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O) + H_2\uparrow$.
5. $Mn + O_2 = MnO_2$ (до 450° C),
   $4Mn + 3O_2 = 2Mn_2O_3$ (до 800° C),
   $Mn \xrightarrow{O_2} [MnO + (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4]$ (выше 800° C).
   «окалина», гаусманнит
6. $3Mn + 4F_2 = MnF_2 + 2MnF_3$ (выше 100° C),
   $Mn + 2F_2 = MnF_4$ (гол.) [600° C, охлаждение до −60° C].
7. $Mn + E_2 = MnE_2$ (200° C; E = Cl, Br, I).
8. $Mn + S = MnS$ (до 1580° C).

787. MnO — ОКСИД МАРГАНЦА(II)

Зеленовато-серый, термически устойчивый. Имеет область гомогенности MnO_{1+x} ($0 \le x \le 0{,}13$; манганозит). Практически не реагирует с водой и щелочами. Хорошо растворяется в расплаве KCl. Проявляет оснóвные свойства, реагирует с кислотами, диоксидом кремния. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом и алюминием при нагревании. Получение см. 788[9, 10], 789[12], 791[1].

$M_r = 70{,}94$; $d = 5{,}18$; $t_{пл} = 1780°$ C.

1. $MnO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 9{,}82$.
2. $MnO + 2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + H_2O$.
3. $2MnO + O_2 \xrightarrow{\tau} 2MnO_2$ (300—500° C).
4. $MnO + SiO_2 = MnSiO_3$ (роз.) [1100° C],
   $2MnO + SiO_2 = Mn_2SiO_4$ (красн.) [1100—1200° C].
5. $MnO + H_2 = Mn + H_2O$ (1400° C),
   $3MnO + 2Al = 3Mn + Al_2O_3$ (800° C).

788. Mn_2O_3 — ОКСИД МАРГАНЦА(III)

Биксбиит. Бурый, термически устойчивый, разлагается при очень сильном нагревании. Возможно, что в определенных условиях содержит примеси Mn^{II} и Mn^{IV}. Не реагирует с водой. Реагирует с кислотами, окисляется кислородом, восстанавливается водородом, монооксидом углерода и алюминием при нагревании. Получение см. 786[5], 789[1, 17], 792[1].

$M_r = 157{,}87$; $d = 4{,}90$.

1. $6Mn_2O_3 = 4(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + O_2$ (940—1090° C).
2. $Mn_2O_3 \cdot nH_2O = 2MnO(OH) + (n-1)H_2O$ (100° C).
3. $Mn_2O_{3(т)} + 3H_2O \rightleftarrows 2Mn^{III} + 6OH^-$; $pПР^{25} = 83{,}92$.
4. $Mn_2O_3 + 6HCl$ (конц., гор.) $= 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
5. $Mn_2O_3 + 3H_2SO_4$ (50%-я, хол.) $= Mn_2(SO_4)_3 + 3H_2O$.
6. $Mn_2O_3 + 2HNO_3$ (разб.) $= Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + H_2O$ (кип.).
7. $2Mn_2O_3 + O_2 \xrightarrow{\tau} 4MnO_2$ (300° C).
8. $2(Mn_2O_3 \cdot nH_2O) + 2nH_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4(MnO_2 \cdot nH_2O)\downarrow$.
9. $3Mn_2O_3 + H_2 = 2(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + H_2O$ (до 230° C),
   $Mn_2O_3 + H_2 = 2MnO + H_2O$ (300—800° C).
10. $Mn_2O_3 + CO = 2MnO + CO_2$ (600—800° C).
11. $Mn_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Mn$ (800° C).

789. MnO_2 — ОКСИД МАРГАНЦА(IV)

Черный с коричневым оттенком, при нагревании разлагается. Нестехиометрическое соединение MnO_{2-x} (недостаток кислорода). Не реагирует с водой. Из раствора осаждается гидрат $MnO_2 \cdot nH_2O$. Переводится в раствор действием концентрированных кислот. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. В природе — самое распространенное соединение марганца (пиролюзит). Получение см. 786[5], 787[3], 788[7], 798[19], 799[6,9], 800[5].

$M_r = 86{,}94$; $d = 5{,}026$.

1. $4MnO_2 = 2Mn_2O_3 + O_2$ (530—585° C).

2. $MnO_2 \cdot nH_2O = MnO_2 + nH_2O$ (200—250° C, вак.).

3. $MnO_{2(т)} + 2H_2O \rightleftarrows Mn^{IV} + 4OH^-$; $рПР^{18} = 56,0$.

4. $MnO_2 + 4HCl$ (конц.) $= MnCl_4 + 2H_2O$ (0° C, примесь $MnCl_3$),
$MnCl_{4(р)} = MnCl_2 + Cl_2\uparrow$ (комн.).

5. $2MnO_2 + 8HCl = 2MnCl_3 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$ (–63° C, в этаноле),
$2MnCl_3 = 2MnCl_2 + Cl_2\uparrow$ (выше –40° C, в этаноле).

6. $4MnO_2 + 6H_2SO_4$ (конц.) $= 2Mn_2(SO_4)_3 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (до 110° C),
$2MnO_2 + 2H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

7. $2MnO_2 + 3NaOH$ (конц.) $\rightleftarrows MnO(OH)\downarrow + Na_3MnO_4 + H_2O$ (0° C).

8. $4MnO_2 + 12NaOH + O_2 = 4Na_3MnO_4 + 6H_2O$ (800° C).

9. $MnO_2 + KNO_3 + 2KOH = K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$ (350—450° C),
$3MnO_2 + KClO_3 + 3K_2CO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3CO_2$ (400° C).

10. $MnO_2 + 4CaO = (Ca_4Mn)O_6$ (800° C, в атмосфере O_2).

11. $MnO_2 + 2SO_{2(р)} = MnS_2O_6$ (до 10° C, примесь $MnSO_4$),
$MnO_2 + SO_2 = MnSO_4$ (450° C).

12. $MnO_2 + H_2 = MnO + H_2O$ (170—800° C).

13. $MnO_2 + C$ (кокс) $= Mn + CO_2$ (600—700° C),
$MnO_2 + CO = MnO + CO_2$ (комн., кат. CuO).

14. $MnO_2 + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2 = MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$
(основная реакция — каталитическая: $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2\uparrow$).

15. $MnO_2 + H_2SO_4$ (разб., гор.) $+ KNO_2 = MnSO_4 + KNO_3 + H_2O$.

16. $MnO_2 + 2H_2SO_4$ (разб.) $+ 2FeSO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$.

17. $6MnO_2 + 2NH_3 = 3Mn_2O_3 + N_2 + 3H_2O$ (500—600° C).

790. Mn_2O_7 — ОКСИД МАРГАНЦА(VII)

Марганцовый ангидрид. Темная маслянистая жидкость (в отраженном свете – зеленая, в проходящем свете – красная), черное твердое вещество. Весьма гигроскопичен, летуч в вакууме. Термически чрезвычайно неустойчив (разлагается в обычных условиях со взрывом даже при перемешивании или помещении в вакуум). Устойчив в твердом состоянии при низких температурах в атмосфере аргона. Смешивается и реагирует с концентрированной серной кислотой (раствор — темно-зеленый). Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой и щелочами. Сильный окислитель. Получение см. 798^4.

$M_r = 221,87$; $d = 2,396^{(20)}$; $t_{пл} = 5,9°$ C.

1. $Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2$ (выше 55° C),
$2Mn_2O_7 \xrightarrow{\tau} 4MnO_2 + 3O_2$
(0° C, влажный воздух; примеси O_3, $HMnO_4$).

2. $Mn_2O_7 \cdot 2H_2O\downarrow \rightleftarrows Mn_2O_7$ (насыщ.) $+ 2H_2O$ (до –4° C, в конц. H_2SO_4).

3. $Mn_2O_7 + H_2O$(хол.) $= 2HMnO_{4(р)}$.

4. $Mn_2O_7 + 2NaOH$ (разб., хол.) $= 2NaMnO_4 + H_2O$.

5. $Mn_2O_7 + 2H_2SO_4$ (98%-я) = $2(MnO_3^+)HSO_4 + H_2O$. (0—10° C),
$Mn_2O_7 + 3H_2SO_4$ (98%-я) = $Mn_2(SO_4)_3 + 2O_2\uparrow + 3H_2O$ (70—75° C).
6. $Mn_2O_7 + 3CCl_4 = 2MnO_2\downarrow + 3CCl_2O + 3Cl_2\uparrow$ (10° C, примесь CO_2).

791. $Mn(OH)_2$ — ГИДРОКСИД МАРГАНЦА(II)

Белый, иногда с розовым оттенком (пирохроит), при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. В виде осадка под раствором быстро темнеет из-за окисления растворенным кислородом. В обычных условиях проявляет оснóвные свойства: реагирует с кислотами, хлоридом аммония в растворе. В очень жестких условиях реагирует со щелочами, переводится (частично) в раствор действием гидрата аммиака. Проявляет восстановительные свойства. Получение см. 786[1], 793[4,5], 799[5].

$M_r = 88{,}95$; $d = 3{,}258$; $рПР^{25} = 12{,}80$.

1. $Mn(OH)_2 = MnO + H_2O$ (220—800° C, в атмосфере N_2).
2. $Mn(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) = $MnCl_2 + 2H_2O$.
3. $Mn(OH)_2 + 2NaOH$(> 50%-й) = $Na_2[Mn(OH)_4]\downarrow$ (кип. в атмосфере N_2),
$Mn(OH)_2 + 2NaOH_{(т)} \xrightarrow{\tau} Na_2[Mn(OH)_4]$ (130° C, в атмосфере N_2).
4. $Mn(OH)_{2(т)} + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $\rightleftarrows [Mn(NH_3)_6](OH)_2 + 6H_2O$.
5. $Mn(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) = $MnCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.
6. $2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO_2 + 2H_2O$ (300° C),
$4Mn(OH)_2$ (суспензия) + O_2 (воздух) = $4MnO(OH)\downarrow + 2H_2O$.
7. $Mn(OH)_2 + H_2O_2$ (конц.) = $MnO_2\downarrow + 2H_2O$ (побочное выделение O_2).
8. $2Mn(OH)_2 + Ca(ClO)_2 = 2MnO_2\downarrow + CaCl_2 + 2H_2O$.
9. $Mn(OH)_2 + Br_{2(р)} = MnO_2\downarrow + 2HBr$.

792. $MnO(OH)$ — МЕТАГИДРОКСИД МАРГАНЦА

Манганит. Бурый (почти черный), при умеренном нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат $Mn_2O_3 \cdot nH_2O$, при высушивании переходит в $MnO(OH)$. Разлагается концентрированными кислотами. Окисляется кислородом (медленно — при комнатной температуре, быстро — при нагревании). Восстанавливается водородом. Получение см. 789[7], 793[6], 794[3,6], 799[9].

$M_r = 87{,}94$; $d = 4{,}14$.

1. $2MnO(OH) = Mn_2O_3 + H_2O$ (250° C, вак.).
2. $MnO(OH)_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Mn^{III} + 3OH^-$; $рПР^{18} = 36{,}0$.
3. $2MnO(OH) + 6HCl$ (конц., гор.) = $2MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $2MnO(OH) + 3H_2SO_4$ (50%-я, хол.) = $Mn_2(SO_4)_3 + 4H_2O$.
5. $2MnO(OH) + 2HNO_3$ (разб.) = $Mn(NO_3)_2 + MnO_2\downarrow + 2H_2O$ (кип.).
6. $MnO(OH) + H_2O + 3NaOH$ (50%-й) = $Na_3[Mn(OH)_6]\downarrow$ (180° C, p).

7. $4MnO(OH) + O_2 = 4MnO_2 + 2H_2O$ (300° C),

$4MnO(OH) + O_2 + (4n - 2)H_2O \xrightarrow{\tau} 4(MnO_2 \cdot nH_2O)$.

8. $2MnO(OH) + H_2 = 2MnO + 2H_2O$ (500—700° C).

793. $MnSO_4$ — СУЛЬФАТ МАРГАНЦА(II)

Белый (в виде кристаллогидратов — красновато-розовый), при прокаливании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Слабый восстановитель, реагирует с типичными окислителями. Вступает в реакции обмена. Получение см. 786[2,3], 789[11], 800[4].

$M_r = 151{,}00$; $d = 3{,}25$; $t_{пл} = 700°$ C; $k_s = 62{,}9^{(20)}$, $45{,}6^{(80)}$.

1. $3MnSO_4 = (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + 2SO_3 + SO_2$ (850—1155° C).
2. $MnSO_4 \cdot 5H_2O = MnSO_4 + 5H_2O$ (250° C, вак.).
3. $MnSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Mn(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,

   $[Mn(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Mn(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 10{,}59$.
4. $MnSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (в атмосфере N_2).
5. $MnSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Mn(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$ (в атмосфере N_2).
6. $2MnSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O) + H_2O_2 = 2MnO(OH)\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$ (кип., побочное выделение O_2).
7. $3MnSO_4 + 2H_2O$ (гор.) $+ 2KMnO_4 = 5MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$,

   $3MnSO_4 + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 2KMnO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ (50—60° C).
8. $2MnSO_4 + 3H_2O + 5H_3PO_3(O_2)$ [конц.] $= 2HMnO_4 + 5H_3PO_4 + 2H_2SO_4$,

   $2MnSO_4 + 16HNO_3$ (разб.) $+ 5NaBiO_3 = 2HMnO_4 + 5Bi(NO_3)_3 + 2Na_2SO_4 + NaNO_3 + 7H_2O$.
9. $MnSO_4 + 2H_2O + K_2S_2O_6(O)_2 = MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$,

   $2MnSO_4 + 8H_2O + 5K_2S_2O_6(O_2) \xrightarrow{\tau} 2KMnO_4 + 4K_2SO_4 + 8H_2SO_4$ (кат. $AgNO_3$).
10. $2MnSO_4 + 8HNO_3$ (конц.) $+ 5PbO_2 = 2HMnO_4 + 4Pb(NO_3)_2 + 2H_2O + Pb(HSO_4)_2$.
11. $MnSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $+ NaClO = MnO_2\downarrow + NaCl + Na_2SO_4 + H_2O$.
12. $2MnSO_4$ (разб.) $+ 2Na_2CO_3 + H_2O = Mn_2CO_3(OH)_2\downarrow + 2Na_2SO_4 + CO_2\uparrow$.
13. $2MnSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Mn\downarrow$ (катод) $+ O_2\uparrow$ (анод) $+ 2H_2SO_4$ (до 40° C),

    $2MnSO_4 + H_2SO_4$ (40%-я) $\xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ Mn_2(SO_4)_3$ (анод).

794. $Mn_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ МАРГАНЦА(III)

Темно-зеленый, термически неустойчивый. Хорошо растворяется в концентрированной серной кислоте, из раствора на холоду кристаллизуется коричнево-

красный гидрат $Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O$ со строением $(H_3O^+)[Mn(SO_4)_2] \cdot$ $\cdot 2H_2O$. Разлагается водой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Получение см. 788[5], 789[6], 792[4], 793[13], 798[4].

$M_r = 398{,}06; \quad d = 3{,}24.$

1. $2Mn_2(SO_4)_3 = 4MnSO_4 + 2SO_3 + O_2$ (выше 300° C).
2. $2\{Mn_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 6H_2O\} = 4MnSO_4 + 4H_2SO_4 + O_2 + 10H_2O$ (160—300° C).
3. $Mn_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} MnSO_4 + MnO_2\downarrow + 2H_2SO_4$ (комн.), $Mn_2(SO_4)_3$ (разб.) $+ 4H_2O = 2MnO(OH)\downarrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
4. $2Mn_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 4MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$ (кип. в конц. H_2SO_4).
5. $Mn_2(SO_4)_3 + 2HCl$ (конц.) $= 2MnSO_4 + Cl_2\uparrow + H_2SO_4$.
6. $Mn_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (конц.) $= 2MnO(OH)\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$, $Mn_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2MnO(OH)\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

795. Na_3MnO_4 — ТЕТРАОКСОМАНГАНАТ(V) НАТРИЯ

Темно-зеленый, на воздухе чувствителен к влаге и CO_2, термически устойчив. Не растворяется в концентрированных щелочах. Ярко-голубой кристаллогидрат $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O$ всегда содержит адсорбированную щелочь. В растворе устойчив только при низких температурах, разлагается горячей водой. Окисляется хлором, восстанавливается хлороводородом. Получение см. 789[8].

$M_r = 187{,}90; \quad d = 2{,}61; \quad t_{пл} = 1250°$ C; $\quad k_s = 0{,}059^{(0)}$ (в 28%-м NaOH).

1. $Na_3MnO_4 \cdot 12H_2O\downarrow \rightleftarrows Na_3MnO_4$ (насыщ.) $+ 12H_2O$ (0° C, в конц. NaOH).
2. $2Na_3MnO_4 + 2H_2O$ (гор.) $= Na_2MnO_4 + MnO_2\downarrow + 4NaOH$.
3. $2Na_3MnO_4 + 16HCl$ (конц.) $= 2MnCl_2 + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O + 6NaCl$.
4. $3Na_3MnO_4$ (суспензия) $+ 4CO_2 = NaMnO_4 + 2MnO_2\downarrow + 4Na_2CO_3$.
5. Na_3MnO_4 (суспензия) $+ Cl_2 = NaMnO_4 + 2NaCl$.
6. $Na_3MnO_4 + NaMnO_4 = 2Na_2MnO_4$ (комн., в конц. NaOH).

796. K_2MnO_4 — МАНГАНАТ КАЛИЯ

Темно-зеленый, при нагревании разлагается. Устойчив в сильнощелочном растворе. Кристаллогидратов не образует. Проявляет окислительно-восстановительные свойства; разлагается водой (быстро — в кислотной среде). Окисляется хлором, пероксодисульфатом калия. Получение см. 789[9], 798[5,11,13,15].

$M_r = 197{,}13; \quad d = 2{,}80; \quad t_{пл} = 600°$ C (p);

$k_s = 22{,}47^{(20)}$ (в 10%-м KOH), $\quad 0{,}315^{(20)}$ (в 40%-м KOH).

1. $3K_2MnO_4 = 2K_3MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (190—500° C).

2. $K_2MnO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^{2-}$ (зел.) (в 10%-м KOH)
$3K_2MnO_4$ (разб.) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KOH$.
3. $3K_2MnO_4 + 4HCl$ (разб.) $= 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$.
$K_2MnO_4 + 8HCl$ (конц.) $= MnCl_2 + 2Cl_2\uparrow + 2KCl + 4H_2O$.
4. $3K_2MnO_4 + 2CO_2 = 2KMnO_4 + MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3$.
5. $2K_2MnO_{4(p)} + Cl_2 = 2KMnO_4 + 2KCl$,
6. $K_2MnO_4 + C_2H_5OH$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} MnO_2\downarrow + CH_3C(H)O + 2KOH$.
7. $2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) $+ 2KMnO_4$ (анод) $+ 2KOH$.

797. $HMnO_4$ — МАРГАНЦОВАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Существует в виде фиолетового водного раствора (максимальная массовая доля 0,2); сильная кислота. На холоду кристаллизуется гидрат $HMnO_4 \cdot 2H_2O$ с ионным строением $(H_5O_2^+)MnO_4$. Нейтрализуется щелочами, разбавленным гидратом аммиака. Разлагается в горячей воде, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Сильный окислитель. Получение см. 790^3, 793^8.

$$M_r = 119{,}94.$$

1. $4HMnO_4$ (20%-я) $\xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.).
2. $HMnO_4$ (разб.) $+ H_2O = H_3O^+ + MnO_4^-$.
3. $2HMnO_4 + 14HCl$ (конц.) $= 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$.
4. $HMnO_4 + NaOH$ (разб.) $= NaMnO_4 + H_2O$ (на холоду).
5. $HMnO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NH_4MnO_4 + H_2O$ (на холоду),
$2HMnO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 6H_2O$ (комн.).

798. $KMnO_4$ — ПЕРМАНГАНАТ КАЛИЯ

Красно-фиолетовый (почти черный), при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в воде (раствор окрашивается в интенсивный фиолетовый цвет), гидролиза нет. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в растворе (медленно), при действии концентрированных кислот, щелочей и гидрата аммиака при нагревании. Сильный окислитель в растворе и при спекании; в сильнокислотной среде восстанавливается, как правило, до Mn^{II}, в нейтральной среде — до Mn^{IV}, в сильнощелочной среде — до Mn^{VI}. Реагирует с типичными восстановителями, этанолом, водородом. Вступает в реакции обмена. Получение см. 793^9, $796^{2-5,7}$.

$$M_r = 158{,}03; \quad d = 2{,}703; \quad k_s = 6{,}36^{(20)},\ 25^{(65)}.$$

1. $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (200—240° C),
$3KMnO_4 = K_3MnO_4 + 2MnO_2 + 2O_2$ (500—700° C).
2. $KMnO_4 + 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + MnO_4^-$ (pH 7),
$4KMnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4MnO_2\downarrow + 3O_2\uparrow + 4KOH$.

3. $2KMnO_4 + 16HCl$ (конц., гор.) $= 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O + 2KCl$,
$2KMnO_4 + 16HCl$ (конц.) $+ 2KCl$ (конц.) $= 2K_2[MnCl_6]\downarrow + 3Cl_2\uparrow + 8H_2O$ (0° C, в эфире),
$KMnO_{4(т)} + 8HCl$ (конц.) $+ KCl$ (насыщ.) $= K_2[MnCl_5]\downarrow + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $4KMnO_4 + 6H_2SO_4$(60%-я) $= 4MnSO_4 + 2K_2SO_4 + 5O_2\uparrow + 6H_2O$ (примесь O_3),
$2KMnO_{4(т)} + 2H_2SO_4$ (98%-я) $= 2KHSO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$ (комн., побочное образование MnO_2),
$2KMnO_{4(т)} + 4H_2SO_4$ (98%-я) $= Mn_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 2O_2\uparrow$ (70—75° C).
5. $4KMnO_4$ (насыщ.) $+ 4KOH$ (15%-й) $= 4K_2MnO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.),
$4KMnO_4$ (конц.) $+ 4Ba(OH)_{2(т)} = 4BaMnO_4\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2O + 4KOH$ (кип.).
6. $2KMnO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2MnO_2\downarrow + N_2\uparrow + 2KOH + 4H_2O$.
7. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5H_2O_2 = 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O + K_2SO_4$,
$2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5KNO_2 = 2MnSO_4 + 5KNO_3 + 3H_2O + K_2SO_4$.
8. $2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 10FeSO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 8H_2O$.
9. $2KMnO_4 + 2H_2O$ (гор.) $+ 3MnSO_4 = 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$,
$2KMnO_4 + 8H_2SO_4$ (конц.) $+ 3MnSO_4 = 5Mn(SO_4)_2 + K_2SO_4 + 8H_2O$ (50—60° C).
10. $2KMnO_{4(р)} + 3H_2 \xrightarrow{t} 2MnO_2\downarrow + 2KOH + 2H_2O$ (кат. $AgNO_3$),
$2KMnO_{4(р)} + 3H_2S = 2MnO_2\downarrow + 3S\downarrow + 2KOH + 2H_2O$.
11. $2KMnO_4$ (разб.) $+ 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 10KI = 5I_2\downarrow + 2MnSO_4 + 8H_2O + 6K_2SO_4$,
$8KMnO_4$ (конц.) $+ 8KOH$ (конц.) $+ KI_{(т)} = 8K_2MnO_4 + KIO_4\downarrow + 4H_2O$,
$2KMnO_4$ (конц.) $+ 2KOH$ (конц.) $+ KIO_{3(т)} = 2K_2MnO_4 + KIO_4\downarrow + H_2O$.
12. $2KMnO_4 + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 5K_2SO_3 = 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 + 3H_2O$,
$2KMnO_4 + H_2O + 3K_2SO_3$ (конц.) $= 2MnO_2\downarrow + 3K_2SO_4 + 2KOH$.
13. $2KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ K_2SO_3 = 2K_2MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (комн.),
$KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ K_2SO_{3(т)} = K_3MnO_4 + K_2SO_4 + H_2O$ (0° C).
14. $2KMnO_4 + 3KOH$ (конц.) $+ K_2(PHO_3) = 2K_2MnO_4 + K_3PO_4 + 2H_2O$,
$4KMnO_4$ (конц.) $+ 6KOH$ (конц.) $+ K(PH_2O_2) = 4K_2MnO_4 + K_3PO_4 + 4H_2O$.
15. $2KMnO_4 + 2KOH$ (конц.) $+ KCN = 2K_2MnO_4 + KOCN + H_2O$,
$8KMnO_4 + 10KOH$ (конц.) $+ KNCS = 8K_2MnO_4 + KOCN + K_2SO_4 + 5H_2O$.
16. $2KMnO_4 + 2BrF_3 = K_2[MnF_6] + MnO_2 + 3O_2 + Br_2$ (100—150° C).
17. $KMnO_4 + 2HSO_3F_{(ж)} = MnO_3F + KSO_3F + H_2SO_4$ (0° C).
18. $KMnO_4 + MNO_3 = MMnO_4\downarrow + KNO_3$ (M = Rb, Cs, Ag).
19. $2KMnO_4 + 3C_2H_5OH = 2MnO_2\downarrow + 3CH_3C(H)O + 2KOH + 2H_2O$ (20—30° C).

799. $MnCl_2$ — ХЛОРИД МАРГАНЦА(II)

Скаккит. Темно-розовый. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной кислоте. Кристаллогидраты $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ и $MnCl_2 \cdot 2H_2O$

имеют строение $[Mn(H_2O)_4Cl_2]$ и $[Mn(H_2O)_2Cl_2]$. Не реагирует с водородом. Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Окисляется кислородом, озоном, фтором, хлором. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 786[2,4,7], 789[4], 791[2,5].

$$M_r = 125{,}84; \quad d = 2{,}977; \quad t_{пл} = 650° C;$$
$$t_{кип} = 1231° C; \quad k_s = 73{,}9^{20},\ 112{,}7^{80}.$$

1. $MnCl_2 \cdot 4H_2O = MnCl_2 + 4H_2O$ (до 198° C, вак.),
   $MnCl_2 \cdot 4H_2O = MnCl(OH) + 3H_2O + HCl$ (230° C).
2. $MnCl_2$ (разб.) + $6H_2O$ (хол.) = $[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 793[3]).
3. $3MnCl_2 + 4H_2O$ (пар) = $6HCl + (Mn^{II}Mn_2^{III})O_4 + H_2$ (500° C).
4. $MnCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц., гор.) = $MnSO_4 + 2HCl\uparrow$.
5. $MnCl_2 + 2NaOH$ (20%-й) = $Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере N_2),
   $MnCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $MnCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$.
6. $4MnCl_2 + 3O_2 = 2Mn_2O_3 + 4Cl_2$ (600—700° C),
   $MnCl_2 + H_2O + O_3 = MnO_2\downarrow + 2HCl + O_2\uparrow$ (комн.).
7. $MnCl_2 + NH_4HS$ (насыщ.) + $nH_2O = MnS \cdot nH_2O\downarrow$ (телесн.) + $NH_4Cl + HCl$ (кип.),
   $MnS \cdot nH_2O$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ α-$MnS\downarrow$ (зел.) [кип. в атмосфере N_2].
8. $MnCl_2 + 2Na(CH_3COO) + H_2S \xrightarrow{\tau}$ β-$MnS\downarrow$ (бур.) + $2NaCl$ + + $2CH_3COOH$.
9. $4MnCl_2 + Ca(ClO)_2 + 4Ca(OH)_2 = 4MnO(OH)\downarrow + 5CaCl_2 + 2H_2O$ (кип.),
   $MnCl_2 + (NH_4)_2S_2O_6(O_2) + 2H_2O = MnO_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 2HCl$.
10. $2MnCl_2 + Cl_{2(г)} + 4MCl = 2M_2[MnCl_5]$ (красн.) [0° C; M = Na, K, NH_4].
11. $MnCl_2 \xrightarrow{MCl\ (конц.)} M[MnCl_3], M_2[MnCl_4], M_4[MnCl_6]$ (M = Na, K).
12. $MnCl_2 + 2KCl + 3F_2 = K_2[MnF_6] + 2Cl_2$ (375—400° C),
    $MnCl_2 + MCl_2 + 3F_2 = M[MnF_6] + 2Cl_2$ (500—550° C; M = Mg, Ca, Sr, Ba).
13. $2MnCl_2 + 10CO = [Mn_2(CO)_{10}] + 2Cl_2$ [p, кат. $Al(C_4H_9)_3$].
14. $MnCl_2 + 6KCN$ (конц.) = $K_4[Mn(CN)_6]$ (фиол.) + $2KCl$ (в атмосфере N_2).
15. $MnCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Mn(C_5H_5)_2] + 2NaCl$ (кип. в диоксане).

800. MnS — СУЛЬФИД МАРГАНЦА(II)

Зеленый (устойчивая α-модификация) или красновато-бурый (метастабильная β-модификация), крупные кристаллы — коричнево-черные (алабандин). Термически устойчивый. Не растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат $MnS \cdot nH_2O$ светло-розового (телесного) цвета. Разлагается кислотами, окисляется кислородом. Получение см. 786[8], 799[7,8].

$$M_r = 87{,}00; \quad d = 3{,}99; \quad t(\beta\to\alpha)\ 200—300° C;$$
$$t_{пл} = 1615° C; \quad рПР^{25} = 12{,}96\ (\alpha\text{-}MnS).$$

1. $MnS \cdot nH_2O \xrightarrow{t} \alpha\text{-}MnS + nH_2O$ (120—175° C).
2. $MnS_{(т)} + H_2O \rightleftarrows Mn(HS)OH_{(р)}$ (в разб. NaOH).
3. $MnS + 2HCl$ (разб.) $= MnCl_2 + H_2S\uparrow$.
4. $MnS + 4H_2SO_4$ (конц., гор.) $= MnSO_4 + 4SO_2\uparrow + 4H_2O$,
   $MnS + 8HNO_3$ (конц., гор.) $= MnSO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.
5. $2MnS + 4O_2$ (воздух) $= 2MnO_2 + 2SO_2$ (300—400° C).

801. $[Mn_2(CO)_{10}]$ — ДЕКАКАРБОНИЛДИМАРГАНЕЦ

Желтый, летучий, перегоняется с водяным паром, разлагается при нагреванин. Устойчив на воздухе, чувствнтелен к свету. Является кластером $[(CO)_5Mn—Mn(CO)_5]$. Нерастворнм в воде. Реагирует с концентрнрованными кислотамн-окислителями, восстанавливается щелочными металлами, водородом. Получение см. 799[13].

$M_r = 389{,}98$; $d = 1{,}75$; $t_{пл} = 154$° C (p).

1. $[Mn_2(CO)_{10}] = 2Mn + 10CO$ (выше 110° C).
2. $[Mn_2(CO)_{10}] + 4H_2SO_4$ (конц.) $= 2MnSO_4 + 2SO_2\uparrow + 4H_2O + 10CO\uparrow$,
   $[Mn_2(CO)_{10}] + 8HNO_3$ (конц.) $= 2Mn(NO_3)_2 + 4NO_2\uparrow + 10CO\uparrow + 4H_2O$.
3. $[Mn_2(CO)_{10}] + 2M = 2M[Mn(CO)_5]$ (в диоксане; M = Li, Na, K).
4. $[Mn_2(CO)_{10}] + 2(Na, Hg) + 2H_2O = 2[MnH(CO)_5]_{(ж)}\downarrow + 2NaOH + 2Hg\downarrow$,
   $[Mn_2(CO)_{10}] + H_2 = 2[MnH(CO)_5]$ (200° C, p),
   $[MnH(CO)_5] + H_2O \rightleftarrows [Mn(CO)_5]^- + H_3O^+$; $pK_к \approx 7{,}0$.
5. $[Mn_2(CO)_{10}] + [Re_2(CO)_{10}] = 2[(CO)_5Re—Mn(CO)_5]$ (150—160° C).

ТЕХНЕЦИЙ

802. Tc — ТЕХНЕЦИЙ

Серебрнсто-белый с серым оттенком, тугоплавкнй, высококипящий. На воздухе тускнеет. Радиоактивен, наиболее долгоживущие нзотопы ^{98}Tc и ^{99}Tc; первым нз элементов был синтезирован искусственно при бомбардировке молибдена ядрами дейтерия или рутения нейтронами. Химическая активность значительно ниже, чем у марганца. Не реагирует с водой, хлороводородной кнслотой, щелочами, пероксидом водорода. Реагирует с азотиой кислотой, «царской водкой», кислородом, галогенамн. Продукт деления ^{235}U в ядерных реакторах. Получение см. 803[1], 805[4,9].

$M_r = 97{,}907$; $d = 11{,}49$; $t_{пл} \approx 2250$° C; $t_{кип} \approx 4600$° C.

1. $Tc + 7HNO_3$ (конц., гор.) $= HTcO_4 + 7NO_2\uparrow + 3H_2O$.
2. $3Tc + 18HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[TcCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.
3. $4Tc + 7O_2 = 2Tc_2O_7$ (450—500° C, примесь TcO_3?).
4. $2Tc + 5F_2 = 2TcF_5$ (200° C),


$Tc + 3F_2 = TcF_6$ (400° C).


5. $Tc + 2Cl_2 = TcCl_4$ (400° C, примесь $TcCl_6$).

803. TcO_2 — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(IV)

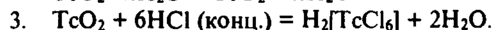
Коричнево-черный, летучий при сильном нагревании, термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Из раствора осаждается гидрат $TcO_2 \cdot nH_2O$, при высушивании в контролируемых условиях переходит в $Tc(OH)_4$. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, кислородом. Частично переводится в раствор концентрированными щелочамн (продукты реакции неизвестны). Получение см. 804^1, 805^1, 807^1.

$$M_r = 129{,}91; \quad d = 6{,}9.$$


1. $TcO_2 = Tc + O_2$ (выше 1100° C).


2. $TcO_2 \cdot nH_2O = Tc(OH)_4 + (n-2)H_2O$ (100° C, вак.),


$TcO_2 \cdot nH_2O = TcO_2 + nH_2O$ (400° C, в токе N_2).


3. $TcO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[TcCl_6] + 2H_2O$.


4. $TcO_2 + 3HNO_3$ (конц., гор.) $= HTcO_4 + 3NO_2\uparrow + H_2O$.


5. $2TcO_2 + 2NaOH$ (разб.) $+ 3H_2O_2$ (конц.) $= 2NaTcO_4 + 4H_2O$.

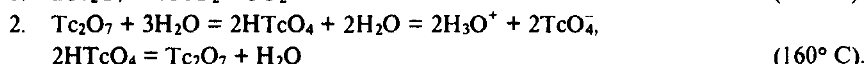

6. $4TcO_2 + 3O_2 = 2Tc_2O_7$ (200° C).

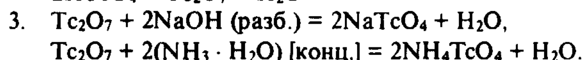
804. Tc_2O_7 — ОКСИД ТЕХНЕЦИЯ(VII)

Светло-желтый, летучий, при нагревании разлагается. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, образует сильную технециевую кислоту $HTcO_4$; концентрированный раствор — темно-красный, разбавленный раствор — бесцветный. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Получение см. 802^3, 803^6.

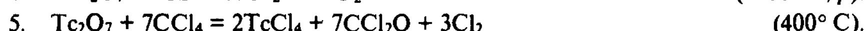
$$M_r = 307{,}81; \quad d = 3{,}5; \quad t_{пл} = 119{,}5°\ C; \quad t_{кип} = 310{,}6°\ C\ (p).$$

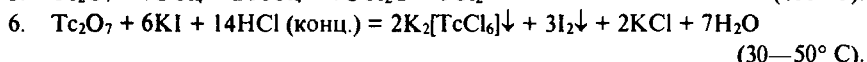

1. $2Tc_2O_7 = 4TcO_2 + 3O_2$ (260° C).


2. $Tc_2O_7 + 3H_2O = 2HTcO_4 + 2H_2O = 2H_3O^+ + 2TcO_4^-$,
$2HTcO_4 = Tc_2O_7 + H_2O$ (160° C).


3. $Tc_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaTcO_4 + H_2O$,
$Tc_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2NH_4TcO_4 + H_2O$.


4. $2Tc_2O_7 + 15S = 4TcS_2 + 7SO_2$ (1000° C, p).


5. $Tc_2O_7 + 7CCl_4 = 2TcCl_4 + 7CCl_2O + 3Cl_2$ (400° C).


6. $Tc_2O_7 + 6KI + 14HCl$ (конц.) $= 2K_2[TcCl_6]\downarrow + 3I_2\downarrow + 2KCl + 7H_2O$ (30—50° C).

805. NH_4TcO_4 — ПЕРТЕХНЕТАТ АММОНИЯ

Белый с розовым оттенком, при прокалнванни разлагается. При храненни окрашивается в зеленовато-голубой цвет вследствие радиоактивности. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Кристаллогидратов не образу-

ет. Разлагается концентрированной хлороводородной кислотой. Восстанавливается водородом. Слабый окислитель в растворе. Получение см. 804[3].

M_r = 179,94.

1. $2NH_4TcO_4 = 2TcO_2 + 4H_2O + N_2$ (700—800° C).
2. NH_4TcO_4 (разб.) = $NH_4^+ + TcO_4^-$,
   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9,24$.
3. $2NH_4TcO_4 + 20HCl$ (конц.) = $2H_2[TcCl_6] + 3Cl_2 + 8H_2O + 2NH_4Cl$ (кип.).
4. $2NH_4TcO_4 + 4H_2 = 2Tc + 8H_2O + N_2$ (300—700° C, примесь NH_3).
5. $2NH_4TcO_4 + 3Zn + 20HCl$ (конц.) = $2H_2[TcCl_6] + 3ZnCl_2 + 2NH_4Cl + 8H_2O$.
6. $2NH_4TcO_4 + 17CO = [Tc_2(CO)_{10}] + 7CO_2 + 2NH_3 + H_2O$ (240—250° C, p).
7. $NH_4TcO_4 + 16C_2H_5OH + 18K = K_2[TcH_9]\downarrow + 16K(C_2H_5O) + NH_3\uparrow + 4H_2O$ (60—70° C).
8. $2NH_4TcO_4 + 2HCl$ (разб.) + $7H_2S_{(г)} = Tc_2S_7\downarrow + 2NH_4Cl + 8H_2O$.
9. $4NH_4TcO_4 + 2H_2SO_4$ (разб.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $4Tc\downarrow$ (катод) + $7O_2\uparrow$ (анод) + $+ 2(NH_4)_2SO_4 + 2H_2O$.

806. TcF_6 — ФТОРИД ТЕХНЕЦИЯ(VI)

Ярко-желтое твердое вещество, желтая жидкость. Весьма чувствителен к влаге воздуха. Реакционноспособный; реагирует с водой, щелочами. Получение см. 802[4].

M_r = 211,90; d = 3,02; $t_{пл}$ = 37,4° C; $t_{кип}$ = 55,3° C.

1. $3TcF_6 + 10H_2O = TcO_2\downarrow + 2HTcO_4 + 18HF$.
2. $3TcF_6 + 20NaOH$ (разб.) = $TcO_2\downarrow + 2NaTcO_4 + 18NaF + 10H_2O$.

807. $TcCl_4$ — ХЛОРИД ТЕХНЕЦИЯ(IV)

Темно-красный, возгоняется при нагревании в токе хлора. Гидролизуется водой с образованием осадка, реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Образует хлорокомплексы. Получение см. 802[5], 804[5].

M_r = 239,72; d = 3,3; $t_{субл}$ > 300° C.

1. $TcCl_4 + 2H_2O = TcO_2\downarrow + 4HCl$.
2. $TcCl_4 + 2HCl$ (конц.) = $H_2[TcCl_6]$.
3. $TcCl_4 + 4NaOH$ (конц.) = $Tc(OH)_4\downarrow + 4NaCl$ (кип.).
4. $TcCl_4 + 2NH_4Cl$ (конц.) = $(NH_4)_2[TcCl_6]\downarrow$ (в конц. HCl).

РЕНИЙ

808. Re — РЕНИЙ

Светло-серый, весьма твердый, тяжелый, тугоплавкий, высококипящий. Устойчив на воздухе. Не реагирует с водой, гидратом аммиака, водородом, иодом, азотом, углеродом, хлороводородной и фтороводородной кислотами. Перево-

дится в раствор концентрированными кислотами-окислителями и пероксидом водорода, реагирует с кислородом, галогенами, серой. Получение см. 811^5, 814^4, 821^1.

$$M_r = 186{,}207; \quad d = 20{,}53; \quad t_{пл} = 3190°\ C; \quad t_{кип} \approx 5900°\ C.$$

1. $2Re + 7H_2SO_4$ (конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $2HReO_4 + 7SO_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.),
   $Re + 7HNO_3$ (30%-я) $= HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$.
2. $2Re + 7H_2O_2$ (конц.) $= 2HReO_4 + 6H_2O$.
3. $4Re$ (порошок) $+ 2H_2O + 7O_2 \xrightarrow{\tau} 4HReO_4$.
4. $4Re + 4NaOH$ (конц.) $+ 7O_2 \xrightarrow{\tau} 4NaReO_4 + 2H_2O$.
5. $4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$ (400° C).
6. $Re + 3F_2 = ReF_6$ (125° C, p, примесь ReF_7),
   $2Re + 7F_2 = 2ReF_7$ (600—700° C).
7. $2Re + 5Cl_2 = 2ReCl_5$ (400° C, в токе Cl_2).
8. $Re + 2E = ReE_2$ (400—800° C, p; E = S, Se).

809. ReO_2 — ОКСИД РЕНИЯ(IV)

Серо-черный, нелетучий, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается коричневый гидрат $ReO_2 \cdot nH_2O$, при высушивании переходит в $Re(OH)_4$. Реагирует с концентрированными кислотами, пероксидом водорода, щелочами. Окисляется кислородом, галогенами. Восстанавливается водородом. Получение см. 811^6, 814^1, 819^2.

$$M_r = 218{,}21; \quad d = 11{,}4.$$

1. $7ReO_2 = 2Re_2O_7 + 3Re$ (850° C, вак.).
2. $ReO_2 \cdot nH_2O = Re(OH)_4 + (n-2)H_2O$ (120° C, вак.),
   $ReO_2 \cdot nH_2O = ReO_2 + nH_2O$ (500° C, вак.).
3. $ReO_2 + 6HCl$ (конц.) $= H_2[ReCl_6] + 2H_2O$.
4. $ReO_2 + 3HNO_3$ (конц.) $= HReO_4 + 3NO_2 + H_2O$.
5. $ReO_2 + 2NaOH = Na_2ReO_3$ (кор.) $+ H_2O$ (350—400° C, в атмосфере N_2).
6. $4ReO_2$ (суспензия) $+ 2H_2O + 3O_2 \xrightarrow{\tau} 4HReO_4$,
   $4ReO_2 + 4NaOH + 3O_2$ (воздух) $= 4NaReO_4 + 2H_2O$ (325—375° C).
7. $2ReO_2 + 3H_2O_2$ (конц.) $= 2HReO_4 + 2H_2O$.
8. $2ReO_2 + 4H_2O + 3Cl_2 = 2HReO_4 + 6HCl$.
9. $ReO_2 + 2H_2 = Re + 2H_2O$ (400—700° C).
10. $2ReO_2 + 5O_2 = 2Re_2O_7$ (400° C).
11. $ReO_2 + 2MOH + MNO_3 = M_2ReO_4$ (зел.) $+ MNO_2 + H_2O$
    (300—400° C; M = Na, K).

810. ReO_3 — ОКСИД РЕНИЯ(VI)

Темно-красный, нелетучий, при нагревании плавится, затем разлагается. Не реагирует с водой, разбавленными кислотами. Реагирует с концентрированной

азотной кислотой. Окисляется кислородом. Восстанавливается водородом. Получение см. 811[6].

$M_r = 234,20$; $d = 7,43$; $t_{пл} = 160°$ С.

1. $3ReO_3 = ReO_2 + Re_2O_7$ (300° С, вак.),
   $8ReO_3 = 4ReO_2 + 2Re_2O_7 + O_2$ (выше 400° С).
2. $ReO_3 + HNO_3$ (конц.) $= HReO_4 + NO_2$.
3. $3ReO_3 + 4NaOH = 2NaReO_4 + Na_2ReO_3 + 2H_2O$ (350—400° С).
4. $4ReO_3 + O_2 = 2Re_2O_7$ (160—400° С).
5. $ReO_3 + 3H_2 = Re + 3H_2O$ (450—800° С).

811. Re_2O_7 — ОКСИД РЕНИЯ(VII)

Светло-желтый, летучий, при нагревании темнеет и разлагается. Проявляет кислотные свойства, реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, рением, монооксидом углерода. Получение см. 808[5], 809[1,10], 812[2], 821[4].

$M_r = 484,41$; $d = 6,14$; $t_{пл} = 301,5°$ С; $t_{кип} = 358,5°$ С.

1. $2Re_2O_7 = 4ReO_2 + 3O_2$ (600° С).
2. $Re_2O_7 + H_2O$ (гор.) $= 2HReO_4$.
3. $Re_2O_7 + 6HBr$ (конц.) $= 2ReO_2\downarrow + 3Br_2 + 3H_2O$ (кип.).
4. $Re_2O_7 + 2NaOH$ (разб.) $= 2NaReO_4 + H_2O$,
   $Re_2O_7 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц., гор.] $= 2NH_4ReO_4 + H_2O$.
5. $Re_2O_7 + 7H_2 = 2Re + 7H_2O$ (выше 500° С).
6. $3Re_2O_7 + Re = 7ReO_3$ (250—300° С, в атмосфере N_2).
   $2Re_2O_7 + 3Re = 7ReO_2$ (500—650° С).
7. $Re_2O_7 + 17CO = [Re_2(CO)_{10}] + 7CO_2$ (250° С, *p*).

812. $HReO_4$ — РЕНИЕВАЯ КИСЛОТА

В свободном виде не выделена. Устойчива в бесцветном водном растворе (максимальная массовая доля 0,7), сильная кислота. При выпаривании раствора образуется светло-желтая «твердая рениевая кислота» $H_4Re_2O_9$, термически неустойчивая. Нейтрализуется щелочами, гидратом аммиака. Очень слабый окислитель. Получение см. 808[1—3], 809[4, 6—8], 811[2], 813[6], 816[1].

$HReO_4$: $M_r = 251,21$.

$H_4Re_2O_9$: $M_r = 520,44$; $d = 4,87$.

1. $HReO_4$ (разб.) $+ H_2O = H_3O^+ + ReO_4^-$.
2. $2HReO_4$ (конц.) $+ H_2O \xrightarrow{\tau} H_4Re_2O_{9(т)}$ (35° С, вак., выпаривание),
   $2H_4Re_2O_9 = 2HReO_4 + Re_2O_7 + 3H_2O$ (65—160° С).
3. $HReO_4 + MOH$ (разб.) $= MReO_4 + H_2O$ (M = Na, K, $^1/_2$ Ba),
   $HReO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (конц.) $= NH_4ReO_4 + H_2O$.
4. $2HReO_4 + 21HCl$ (конц.) $+ 7H[SnCl_3] = 2Re\downarrow + 7H_2[SnCl_6] + 8H_2O$.

813. $KReO_4$ — ПЕРРЕНАТ КАЛИЯ

Белый, плавится без разложения. Плохо растворяется в воде, еще хуже — в растворах щелочей и хлоридов щелочных металлов. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с кислотами, гидратом аммиака. Реагирует со щелочами при спекании, сероводородом, монооксидом углерода, водородом. Получение см. 812^3, 814^6.

$$M_r = 189{,}30; \quad d = 4{,}887; \quad t_{пл} = 553° C;$$

$$t_{кип} = 1367° C; \quad k_s = 1{,}20^{(25)}, 7{,}47^{(75)}.$$

1. $KReO_4 + 2KOH = K_3ReO_5$ (красн.) $+ H_2O$ [400—550° C].
2. $2KReO_4 + 7H_2 = 2Re + 2KOH + 6H_2O$ (800° C).
3. $2KReO_4 + 8HCl$ (конц.) $+ 4H_2 = K_2[Re_2Cl_8]$ (красн.) $+ 8H_2O$ (290—325° C, *p*).
4. $2KReO_4 + 7H_2S_{(г)} + 2HCl$ (разб.) $= Re_2S_7\downarrow + 2KCl + 8H_2O$ (в атмосфере N_2).
5. $2KReO_4 + 17CO = [Re_2(CO)_{10}] + K_2CO_3 + 6CO_2$ (250—270° C, *p*).
6. $KReO_4 + H_3O^+$ (катионит) $= HReO_4 + K^+$ (катионит) $+ H_2O$.

814. NH_4ReO_4 — ПЕРРЕНАТ АММОНИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), растворимость уменьшается в присутствии NH_4Cl. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой. Очень слабый окислитель; восстанавливается водородом, фосфиновой кислотой. Получение см. 811^4, 812^3.

$$M_r = 268{,}24; \quad d = 3{,}970; \quad k_s = 6{,}23^{(20)}, \ 32{,}34^{(80)}.$$

1. $2NH_4ReO_4 = 2ReO_2 + N_2 + 4H_2O$ (365—400° C, вак.).
2. NH_4ReO_4 (разб.) $= NH_4^+ + ReO_4^-$

   $NH_4^+ + 2H_2O \rightleftarrows NH_3 \cdot H_2O + H_3O^+$; $pK_к = 9{,}24$.
3. $NH_4ReO_4 + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} NH_4[ReCl_4O] + Cl_2\uparrow + 3H_2O$.
4. $2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O$ (400—1000° C).
5. $2NH_4ReO_4 + 2NH_4Cl + 10HCl$ (конц.) $+ 3H(PH_2O_2)$ (конц.) $=$
   $= 2(NH_4)_2[ReCl_6]\downarrow + 3H_2(PHO_3) + 5H_2O$.
6. $NH_4ReO_4 + MNO_3$ (конц.) $= MReO_4\downarrow + NH_4NO_3$ (M = K, Rb, Cs, Tl, Ag).
7. $NH_4ReO_4 + 18Na + 13C_2H_5OH = Na_2[ReH_9]\downarrow + 13Na(C_2H_5O) + 3NaOH +$
   $+ NH_3 \cdot H_2O$.

815. ReF_6 — ФТОРИД РЕНИЯ(VI)

Желтое твердое вещество, темно-желтая жидкость, бесцветный газ. Низкоплавкий, легкокипящий, чувствителен к влаге воздуха. Реакционноспособный; реа-

гирует с водой, кислотами-окислителями, щелочами, диоксидом кремния. Восстанавливается водородом. Окисляется кислородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 808[6].

M_r = 300,20; d = 3,58; $t_{пл}$ = 18,6° С; $t_{кип}$ = 33,7° С.

1. $3ReF_6 + 10H_2O = 2HReO_4 + ReO_2\downarrow + 18HF$.
2. $ReF_6 + HNO_3$ (конц.) $+ 3H_2O = HReO_4 + 6HF + NO_2$.
3. $3ReF_6 + 20NaOH$ (разб.) $= 2NaReO_4 + ReO_2\downarrow + 18NaF + 10H_2O$.
4. $4ReF_6 + 14H_2O + O_2 = 4HReO_4 + 24HF$.
5. $ReF_6 + H_2 = ReF_4 + 2HF$ (200° С).
6. $3ReF_6 + 3SiO_2 = 2ReO_3F + ReF_4 + 3SiF_4$ (до 300° С).
7. $ReF_{6(ж)} + 2MF = M_2[ReF_8]$ (роз.) [M = K, Rb, Cs].

816. ReF_7 — ФТОРИД РЕНИЯ(VII)

Желтый, летучий, легкоплавкий, низкокипящий, термически устойчивый. Реакционноспособный; гидролизуется водой, реагирует со щелочами, диоксидом кремния. Восстанавливается водородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 808[6].

M_r = 319,19; d = 3,65[(52)]; $t_{пл}$ = 48,3° С; $t_{кип}$ = 73,3° С.

1. $ReF_7 + 4H_2O = HReO_4 + 7HF$.
2. $ReF_7 + 8NaOH$ (разб.) $= NaReO_4 + 7NaF + 4H_2O$.
3. $2ReF_7 + 3H_2 = 2ReF_4 + 6HF$ (200° С).
4. $2ReF_{7(ж)} + 3SiO_2 = 2ReO_3F + 3SiF_4$ (50—70° С).
5. $ReF_{7(ж)} + MF = M[ReF_8]$ (желт.) [$M = K^+, NO^+, NO_2^+$].

817. $ReCl_3$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(III)

Красно-фиолетовый (в газообразном состоянии — зеленый), при нагреванин разлагается. Является кластером $[Re_3Cl_9]$. Хорошо растворяется в холодной воде, гидролизуется с образованием осадка. При стоянии во влажном воздухе образует гидрат $ReCl_3 \cdot 2H_2O$. Реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель в растворе. Образует хлорокомплексы. Получение см. 818[1], 819[1]

M_r = 292,57; $t_{пл}$ = 257° С; $t_{кип}$ = 327° С.

1. $2ReCl_3 = 2Re + 3Cl_2$ (360—600° С, вак.).
2. $3ReCl_3$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Re_3Cl_9] \cdot 2H_2O_{(р)}$.
3. $2ReCl_3 + (3 + n)H_2O \xrightarrow{\tau} Re_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6HCl$ (в атмосфере H_2).
4. $3ReCl_3 + 3HCl$ (конц.) $= H_3[Re_3Cl_{12}]$.
5. $2ReCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Re_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $2ReCl_3 + 3H_2 = 2Re + 6HCl$ (250—300° С).
7. $3ReCl_3 + 3MCl$ (конц.) $= M_3[Re_3Cl_{12}]\downarrow$ (в конц. HCl; M = Rb, Cs).

818. $ReCl_4$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(IV)

Черный с зеленым оттенком или коричневый. Устойчив в сухом воздухе, чувствителен к влаге. Гидролизуется водой с образованием осадка. Реагирует с кислотами, щелочами, водородом. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 819[6].

$M_r = 328{,}02$; $d = 4{,}28 \div 4{,}50$.

1. $2ReCl_4 = ReCl_3 + ReCl_5$ (300° С, в токе N_2).
2. $ReCl_4 + (2 + n)H_2O = ReO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4HCl$.
3. $ReCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[ReCl_6]$ (зел.).
4. $ReCl_4 + 6NaOH$ (конц.) $= Na_2ReO_3\downarrow + 4NaCl + 3H_2O$ (кип.).
5. $ReCl_4 + 2H_2 = Re + 4HCl$ (250—300° С).
6. $ReCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[ReCl_6]\downarrow$
   (в конц. HCl; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
7. $ReCl_4 + 6KCN$ (конц.) $= K_2[Re(CN)_6]$ (красн.) $+ 4KCl$.

819. $ReCl_5$ — ХЛОРИД РЕНИЯ(V)

Коричнево-серый с зеленым оттенком, чувствителен к влаге воздуха («дымит»). Перегоняется без разложения в потоке хлора или в вакууме. Реагирует с водой, кислотами, щелочами, кислородом. Восстанавливается водородом. Получение см. 808[7].

$M_r = 363{,}47$; $d = 3{,}98$; $t_{пл} = 278°$ С; $t_{кип} = 330°$ С (разл.).

1. $ReCl_5 = ReCl_3 + Cl_2$ (выше 330° С, в атмосфере N_2),
   $2ReCl_5 = 2Re + 5Cl_2$ (выше 600° С).
2. $3ReCl_5 + (8 + 2n)H_2O$ (гор.) $= HReO_4 + 2(ReO_2 \cdot nH_2O)\downarrow + 15HCl$.
3. $3ReCl_5 + 4H_2O = HReO_4 + 2H_2[ReCl_6] + 3HCl$ (в 10%-й HCl).
4. $2ReCl_5 + 4HCl$ (конц.) $= 2H_2[ReCl_6] + Cl_2\uparrow$.
5. $3ReCl_5 + 16NaOH$ (разб.) $= NaReO_4 + 2ReO_2\downarrow + 15NaCl + 8H_2O$ (кип.).
6. $2ReCl_5 + H_2 = 2ReCl_4 + 2HCl$ (70° С),
   $2ReCl_5 + 5H_2 = 2Re + 10HCl$ (250—300° С).

820. $Na_2[ReH_9]$ — НОНАГИДРИДОРЕНАТ(VII) НАТРИЯ

Белый, при нагревании разлагается. Чувствителен к влаге и кислороду воздуха. Хорошо растворяется в холодной воде, анион устойчив в щелочной среде. Сильный восстановитель; реагирует с горячей водой, кислотами, пероксидом водорода. Получение см. 814[7].

$M_r = 241{,}26$.

1. $2Na_2[ReH_9] = 4NaH + 2Re + 7H_2$ (245° С).
2. $Na_2[ReH_9] + 8H_2O$ (хол.) $= 2[Na(H_2O)_4]^+ + [ReH_9]^{2-}$ (в разб. NaOH).
3. $Na_2[ReH_9] + 5H_2O$ (пар) $\xrightarrow{t} NaReO_4 + NaOH + 9H_2$.

4. $2Na_2[ReH_9] + 4HCl$ (разб.) $= 4NaCl + 2Re\downarrow + 11H_2\uparrow$.
5. $4Na_2[ReH_9] + 22HNO_3$ (разб.) $= 4NaReO_4 + 9NH_4NO_3 + 4NaNO_3 + 11H_2O$ (кип.).
6. $Na_2[ReH_9] + 9H_2O_2$ (конц.) $= NaReO_4 + NaOH + 13H_2O$ (кип.).
7. $4Na_2[ReH_9]_{(р)} + 11O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 4Re\downarrow + 8NaOH + 14H_2O$.

821. $[Re_2(CO)_{10}]$ — ДЕКАКАРБОНИЛДИРЕНИЙ

Белый, нелетучий, низкоплавкий, разлагается при нагревании. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, кислородом. Получение см. 811[7], 813[5].

$$M_r = 652{,}51; \quad d = 2{,}79; \quad t_{пл} = 177°\ C.$$

1. $[Re_2(CO)_{10}] = 2Re + 10CO$ (250—420° C).
2. $[Re_2(CO)_{10}] + 34HNO_3$ (конц.) $= 2HReO_4 + 34NO_2 + 10CO_2\uparrow + 16H_2O$.
3. $2[Re_2(CO)_{10}] + 4NaOH$ (конц.) $+ 7O_2 = 4NaReO_4 + 20CO\uparrow + 2H_2O$.
4. $2[Re_2(CO)_{10}] + 17O_2 = 2Re_2O_7 + 20CO_2$ (400° C).
5. $[Re_2(CO)_{10}] + [Mn_2(CO)_{10}] = 2[(CO)_5Re{-}{-}Mn(CO)_5]$ (150—160° C).

ЭЛЕМЕНТЫ VIIIБ-ГРУППЫ

ЖЕЛЕЗО

822. Fe — ЖЕЛЕЗО

Серый мягкий ковкий металл; при обычном давлении существует в трех полиморфных модификациях (α, γ, δ); порошок пирофорен. Медленно окисляется во влажном воздухе (процесс ржавления). Не реагирует с водой, гидратом аммиака; пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах, разбавленных щелочах. Реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, неметаллами, монооксидом углерода. Вытесняет благородные металлы из их солей в растворе. Катион Fe^{2+} — бесцветный, катион Fe^{3+} — бесцветный (в сильнокислотной среде) или желтый (в разбавленном растворе). Техническое железо (чугун, сталь) содержит C (частично в виде Fe_3C), Mn, Si, S, P и другие примеси. Второй (после алюминия) по распространенности в природе металл. Получение см. 824[11,12], 834[8,17], 844[1].

$$M_r = 55{,}847; \quad d = 7{,}864(\alpha),\ 7{,}590(\gamma),\ 7{,}409(\delta);$$

$$t(\alpha\to\gamma) = 917°\ C; \quad t(\gamma\to\delta) = 1394°\ C; \quad t_{пл} = 1539°\ C; \quad t_{кип} \approx 3200°\ C.$$

1. $3Fe + 4H_2O$ (пар) $= (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2$ (800° C, примесь FeO).
2. $Fe + 2HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + H_2\uparrow$ (без доступа воздуха),
   $Fe + H_2SO_4$ (разб.) $= FeSO_4 + H_2\uparrow$ (в атмосфере CO_2).
3. $Fe + 4HNO_3$ (разб., гор.) $= Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$,

$5Fe + 12HNO_3$ (оч. разб.) = $5Fe(NO_3)_2 + N_2\uparrow + 6H_2O$
(0—10° C; примеси N_2O, NH_4NO_3).

4. $Fe + 2NaOH$ (50%-й) + $2H_2O = Na_2[Fe(OH)_4] + H_2\uparrow$ (кип. в атмосфере N_2).
5. Ржавление железа:
   а) $2Fe + 2H_2O$ (влага) + O_2 (воздух) $\xrightarrow{\tau}$ $2Fe(OH)_2$;
   б) $2Fe + 2H_2O$ (влага) + O_2 (воздух) + $4CO_2$ $\xrightarrow{\tau}$ $2Fe(HCO_3)_2$,
   $Fe(HCO_3)_2$ (влажн.) $\xrightarrow{\tau}$ $Fe(OH)_2 + 2CO_2$ (30° C);
   в) $4Fe(OH)_2 + O_2$ (воздух) + $(2n-4)H_2O$ $\xrightarrow{\tau}$ $2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$,
   $(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$ $\xrightarrow{\tau}$ $2FeO(OH) + (n-1)H_2O$;
   г) $Fe(OH)_2 + Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ $\xrightarrow{\tau}$ $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + (n+1)H_2O$.
6. $3Fe$ (порошок) + $2O_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ (150—600° C, сгорание на воздухе).
7. $4Fe + 20NaOH$ (50%-й) + $3O_2 + 6H_2O = 4Na_5[Fe(OH)_8]\downarrow$ (20—25° C),
   $2Fe + 14NaOH$ (50%-й) + $3Br_2 + 2H_2O = 2Na_4[Fe(H_2O)(OH)_7]\downarrow + 6NaBr$
   (50—60° C).
8. $2Fe + 3E_2 = 2FeE_3$ (выше 300° C, E = F; 200—250° C, E = Cl).
9. $2Fe + 3Br_2$ (насыщ.) = $2FeBr_3$ (кип.),
   $Fe + Br_2 = FeBr_2$ (600—700° C).
10. $3Fe + 4I_2$ $\xrightarrow{\tau}$ $(Fe^{II}Fe_2^{III})I_8$ (комн., растирание),
    $Fe + I_2 = FeI_2$ (500° C).
11. $Fe + E = FeE$ (600—950° C; E = S, Se, Te).
12. $Fe \xrightarrow{\text{P (красн.)}} Fe_3P, Fe_2P, FeP, FeP_2$ (600—700° C).
13. $Fe + N_2 + 3Li = (Li_3Fe)N_2$ (600° C).
14. $6Fe + P_4 + 8O_2$ (воздух) = $2Fe_3(PO_4)_2$ (1000° C).
15. $Fe \xrightarrow{Si,\ O_2} FeSiO_3, \underset{\text{фаялит}}{Fe_2SiO_4}$ (1100—1300° C).
16. $Fe + 2HE = FeE_2 + H_2$ (800—900° C; E = F, Cl, Br).
17. $Fe \xrightarrow[-H_2]{NH_3} Fe_{2+x}N\ (0 < x \le 0{,}5), Fe_3N, Fe_4N$ (350—550° C).
18. $2Fe + 3SO_2$ (влажн.) $\xrightarrow{\tau}$ $FeSO_3 + FeSO_3S$ (комн.).
19. $Fe + Fe_2O_3 = 3FeO$ (900° C).
20. $18Fe + C_6H_6 = 6Fe_3C + 3H_2$ (700° C, вак.).
21. $Fe + 5CO = [Fe(CO)_5]$ (180—220° C, *p*).
22. $Fe + CuSO_{4(р)} = FeSO_4 + Cu\downarrow$.
23. $Fe + 2KOH + 3KNO_3 = K_2FeO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (400—420° C).
24. $Fe + 2KOH$ (конц.) + $2H_2O$ $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $3H_2\uparrow$ (катод) + K_2FeO_4 (анод.)

823. FeO — ОКСИД ЖЕЛЕЗА(II)

Черный, при умеренном нагревании разлагается, но при дальнейшем нагрева-

нии продуктов разложения образуется вновь. После прокаливания химически неактивен. Нестехиометрический, имеет область гомогенности $Fe_{1-x}O$ ($0,05 \le x \le 0,11$; вюстит). В виде порошка пирофорен. Не реагирует с холодной водой. Проявляет амфотерные свойства (осно́вные свойства преобладают); реагирует с кислотами, гидроксидом натрия (при сплавлении). Легко окисляется кислородом. Восстанавливается водородом, углеродом. Получение см. 822[19], 824[12,13], 825[1,8], 826[1].

$M_r = 71,85$; $d = 5,75$; $t_{пл} = 1368°$ C.

1. $4FeO = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + Fe$ (560—700° C).
2. $FeO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 14,37$.
3. $FeO + 2HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + H_2O$,
   $FeO + 4HNO_3$ (конц.) $= Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2H_2O$.
4. $FeO + 4NaOH = Na_4FeO_3$ (красн.) $+ 2H_2O$ (400—500° C).
5. $4FeO + 2nH_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 2(Fe_2O_3 \cdot nH_2O)$,
   $6FeO + O_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ (300—500° C).
6. $FeO + H_2S = FeS + H_2O$ (500° C).
7. $FeO + H_2 = Fe + H_2O$ (350° C).
   $FeO + C$ (кокс) $= Fe + CO$ (выше 1000° C)

824. Fe_2O_3 — ОКСИД ЖЕЛЕЗА(III)

Красно-коричневый (тригональная модификация, гематит) или темно-коричневый (кубическая модификация состава $Fe_{2,67}O_4$; $M_r = 213,11$; $d = 4,88$; более реакционноспособная). Термически устойчивый. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами, щелочами. Восстанавливается водородом, монооксидом углерода, железом. Получение см. 825[6], 827[1], 831[1], 837[4].

$M_r = 159,69$; $d = 5,26$; $t_{пл} = 1562°$ C (p).

1. $6Fe_2O_3 = 4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2$ (1200—1390° C).
2. $Fe_2O_{3(т)} + 13H_2O \rightleftarrows 2[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + 4OH^-$; $pПР^{25} = 59,39$.
3. $Fe_2O_3 + 6HCl$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} 2FeCl_3 + 3H_2O$.
4. $Fe_2O_3 + 6HCl_{(г)} = 2FeCl_3 + 3H_2O$ (500° C, в атмосфере Cl_2).
5. $Fe_2O_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$,
   $Fe_2O_3 + 6HNO_3$ (разб.) $\xrightarrow{\tau} 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$.
6. $Fe_2O_3 + 2NaOH$ (конц.) $= 2NaFeO_2$ (красн.) $+ H_2O$ (600° C, p).
7. $Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2$ (800—900° C).
8. $Fe_2O_3 + 5Na_2O \xrightarrow{\tau} 2Na_5FeO_4$ (450—500° C).
9. $2Fe_2O_3 + 8Na_2O + O_2 = 4Na_4FeO_4$ (450° C).
10. $Fe_2O_3 + MO = (M^{II}Fe_2^{III})O_4$
   (прокаливание; M = Mg, Cu, Ti, Mn, Fe, Ni, Zn, Cd).

11. $3Fe_2O_3 + H_2 = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + H_2O$ (400° C),
$Fe_2O_3 + 3H_2 = 2Fe + 3H_2O$ (1050—1100° C).
12. $3Fe_2O_3 + CO = 2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + CO_4$ (400° C),
$Fe_2O_3 + CO = 2FeO + CO_2$ (500—600° C),
$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2$ (700° C).
13. $Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$ (900° C).

825. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$ — ОКСИД ДИЖЕЛЕЗА(III)-ЖЕЛЕЗА(II)

Магиетит. Двойной оксид. Черный, очень твердый, термически устойчивый. В прокаленном виде химически иеактивеи. Не реагирует с водой. Из раствора кристаллизуется реакциоииоспособиый гидрат $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \cdot 2H_2O$. Во влажном состоянии легко окисляется O_2 воздуха. Реагирует с кислотами, щелочами (при сплавлеиии). Восстаиавливается водородом, монооксидом углерода, железом. Получение см. 822[1,5,6], 824[11], 827[6].

$M_r = 231,54$; $d = 5,11$; $t_{пл} = 1538°$ С (разл.); $рПР^{25} = 70,24$.

1. $2(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 6FeO + O_2$ (выше 1538° С).
2. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 \cdot 2H_2O = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 2H_2O$ (300—400° С).
3. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 8HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + 2FeCl_3 + 4H_2O$.
4. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 10HNO_3$ (коиц.) $= 3Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 5H_2O$.
5. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 14NaOH = Na_4FeO_3 + 2Na_5FeO_4 + 7H_2O$ (400—500° С).
6. $4(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + O_2$ (воздух) $= 6Fe_2O_3$ (450—600° С).
7. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4H_2 = 3Fe + 4H_2O$ (1000° С),
$(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 4CO = 3Fe + 4CO_2$ (700° С).
8. $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + Fe = 4FeO$ (900—1000° С).

826. $Fe(OH)_2$ — ГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА(II)

Белый (иногда с зелеиоватым оттенком, амакинит), термически неустойчивый. Легко окисляется иа воздухе, особеиио быстро — во влажном состоянии. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства (оснóвные свойства преобладают), реагируют с разбавлеииыми кислотами, концентрированными щелочами. Переводится в раствор хлоридом аммоиия. Типичиый восстаиовитель. Получение см. 822[5], 830[5], 834[5,15].

$M_r = 89,86$; $d = 3,4$; $рПР^{25} = 15,10$.

1. $Fe(OH)_2 = FeO + H_2O$ [150—200° С; примеси Fe, $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4$].
2. $Fe(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= FeCl_2 + 2H_2O$.
3. $Fe(OH)_2 + 2NaOH$ (> 50%-й) $= Na_2[Fe(OH)_4]\downarrow$ (сиие-зел.) [кип. в атмосфере N_2].
4. $Fe(OH)_2 + 2NH_4Cl$ (конц., гор.) $= FeCl_2 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$.
5. $4Fe(OH)_2$ (суспензия) $+ O_2$ (воздух) $= 4FeO(OH)\downarrow + 2H_2O$ (кип.).

6. $2Fe(OH)_2$ (суспензия) + H_2O_2 (разб.) + $(n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow$.
7. $Fe(OH)_2 + NaNO_2$ (конц.) = $FeO(OH)\downarrow + NO\uparrow + NaOH$ (60° C).

827. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ — ПОЛИГИДРАТ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА(III)

Лимонит. Бурый аморфный (осажденный), при выдерживании под щелочным раствором переходит в FeO(OH); соединение стехиометрического состава $Fe(OH)_3$ не выделено. При нагревании обезвоживается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 822^{5}, $831^{6,11}$, 832^{1}, 833^{5}, $835^{8,9}$.

M_r = 213,74 (для n = 3); d = 3,00 ÷ 3,12; $pПР^{25}$ = 49,92 (для n = 3).

1. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O = 2FeO(OH) + (n-1)H_2O$ (200—250° C),
   $Fe_2O_3 \cdot nH_2O = Fe_2O_3 + nH_2O$ (500—700° C).
2. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 6HCl$ (разб.) $= 2FeCl_3 + (n+3)H_2O$.
3. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O \xrightarrow{\text{NaOH (конц.)}} \underset{\text{коллоид}}{Fe_2O_3}$ (примесь $Na_3[Fe(OH)_6]_{(р)}$.
4. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ (суспензия) $+ 8NaOH_{(т)} = 2Na_4[Fe(H_2O)(OH)_7]$ (бел.) +
   $+ (n-5)H_2O$ (70° C).
5. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O_{(т)} + 10NaOH_{(т)} = 2Na_5[Fe(OH)_8] + (n-3)H_2O$
   (75° C, в токе N_2).
6. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + Fe(OH)_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + (n+1)H_2O$ (600—1000° C).
7. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3H_2 = 2Fe + (n+3)H_2O$ (500—600° C).
8. $Fe_2O_3 \cdot nH_2O + 3E_2 + 10KOH$ (конц.) $= 2K_2FeO_4 + 6KE + (n+5)H_2O$
   (45—55° C; E = Cl, Br).

828. FeO(OH) — МЕТАГИДРОКСИД ЖЕЛЕЗА

Гётит. Светло-коричневый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства: реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Получение см. 822^{5}, $826^{5,7}$, 827^{1}, 831^{5}, 835^{19}.

M_r = 88,85; d = 4,37; $pПР^{25}$ = 41,66.

1. $2FeO(OH) = Fe_2O_3 + H_2O$ (500—700° C, на воздухе).
2. $FeO(OH) + 3HCl$ (разб.) $= FeCl_3 + 2H_2O$.
3. $FeO(OH) \xrightarrow{\text{NaOH (конц.)}} \underset{\text{коллоид}}{Fe_2O_3}$ (примесь $Na_3[Fe(OH)_6]_{(р)}$).
4. $2FeO(OH) + Fe(OH)_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + 2H_2O$ (600—1000° C).
5. $2FeO(OH) + 3H_2 = 2Fe + 4H_2O$ (500—600° C).

829. $FeSO_4$ — СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(II)

Белый (кристаллогидрат — светло-зеленый; мелантерит, железный купорос). При нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Быстро окисляется в растворе O_2 воздуха (медленнее — в присутствии серной кислоты), раствор желтеет и мутнеет. Окисляется концентрированной азотной кислотой. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель. Присоединяет монооксид азота. Для реакций обычно берут в виде $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Получение см. $822^{2,22}$, 836^5.

$M_r = 151{,}91$; $d = 3{,}14$; $k_s = 26{,}6^{(20)}$, $43{,}7^{(80)}$.

1. $2FeSO_4 = Fe_2(SO_4)O + SO_3$ (300° C),
   $4FeSO_4 = 2Fe_2O_3 + 4SO_2 + O_2$ (700° C, примесь SO_3).
2. $FeSO_4 \cdot 7H_2O = FeSO_4 + 7H_2O$ (до 250° C, в атмосфере H_2).
3. $FeSO_4$ (разб.) $+ 6H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 6{,}74$.
4. $2FeSO_4 + H_2SO_4$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (95—100° C).
5. $FeSO_4 + 2NaOH$ (разб.) $= Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$ (в атмосфере N_2),
   $FeSO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Fe(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4$.
6. $4FeSO_4 + O_2$ (воздух) $+ 2H_2O \xrightarrow{\tau} 4FeSO_4(OH)\downarrow$.
7. $FeSO_4$ (насыщ.) $+ M_2SO_4$ (насыщ.) $+ 6H_2O = M_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O\downarrow$
   (0° C; M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+).
8. $2FeSO_4$ (конц.) $+ CuSO_4 = Cu\downarrow + Fe_2(SO_4)_3$.
9. $10FeSO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + 8H_2O +$
   $+ K_2SO_4$,
   $6FeSO_4 + 7H_2SO_4$ (разб.) $+ K_2Cr_2O_7 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O +$
   $+ K_2SO_4$.
10. $2FeSO_4 + H_2SO_4$ (разб.) $+ H_2O_2$ (конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$,
    $6FeSO_4$ (конц.) $+ 4H_2SO_4$ (конц.) $+ 2KNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O +$
    $+ K_2SO_4$ (кип.).
11. $FeSO_4 + NO + 5H_2O \xrightarrow{\tau} [Fe(NO^+)(H_2O)_5]SO_4$ (бур.) [комн.].

830. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ — СУЛЬФАТ ДИАММОНИЯ-ЖЕЛЕЗА(II)

Соль Мóра. Белый, при нагревании разлагается. Менее чувствителен к действию O_2 воздуха в растворе (в отличие от $FeSO_4$). Хорошо растворяется в воде, подвергается гидролизу по катиону железа(II). Реагирует с азотной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель. Получение см. 829^8.

$M_r = 284{,}05$; $d = 1{,}864$ (кр.); $k_s = 26{,}4^{(20)}$, $52^{(70)}$.

1. $2Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 = Fe_2(SO_4)O + SO_3 + 2NH_4HSO_4 + 2NH_3$ (300° C).
2. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O = Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6H_2O$ (100° C).

3. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ (разб.) + $6H_2O = [Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2NH_4^+ + 2SO_4^{2-}$ (pH < 7, см. 829[3]).

4. $2Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + H_2SO_4$ (разб.) + $2HNO_3$ (конц.) = $Fe_2(SO_4)_3$ + + $2(NH_4)_2SO_4 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).

5. $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 2NaOH$ (разб.) = $Fe(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + Na_2SO_4$ (в атмосфере N_2),
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $Fe(OH)_2\downarrow + 2(NH_4)_2SO_4$.

6. $10Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 8H_2SO_4$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3$ + + $10(NH_4)_2SO_4 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$,
$6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 7H_2SO_4$ (разб.) + $K_2Cr_2O_7 = 3Fe_2(SO_4)_3 + Cr_2(SO_4)_3$ + + $6(NH_4)_2SO_4 + K_2SO_4 + 7H_2O$.

831. $Fe_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ЖЕЛЕЗА(III)

Белый (иногда светло-желтый), при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде (сильный гидролиз по катиону). Не растворяется в концентрированной серной кислоте. Разлагается горячей водой, щелочами, гидратом аммиака. Слабый окислитель. Вступает в реакции обмена. Получение см. 824[5], 833[4], 836[4], 837[3].

$M_r = 399{,}88$; $d = 3{,}097$; $k_s = 440^{(18-25)}$.

1. $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ (500—700° C),
$2Fe_2(SO_4)_3 = 2Fe_2O_3 + 6SO_2 + 3O_2$ (900—1000° C).

2. $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O = Fe_2(SO_4)_3 + 9H_2O$ (70—175° C).

3. $Fe_2(SO_4)_3 + 12H_2O = 2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (в 50%-й H_2SO_4),
   а) $[Fe(H_2O)_6]^{3+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+}$ (желт.) + H_3O^+; $pK_к = 2{,}17$,
   $[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+$ (желт.) + H_3O^+; $pK_к = 3{,}26$;
   б) $2[Fe(H_2O)_6]^{3+} + 2H_2O \rightleftarrows [Fe_2(H_2O)_8(OH)_2]^{4+}$ (желт.) + $2H_3O^+$; $pK_c = 2{,}91$.

4. $Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O = 2FeSO_4(OH)\downarrow + H_2SO_4$ (150° C, *p*).

5. $Fe_2(SO_4)_3 + 2NaOH$ (разб.) = $2FeSO_4(OH)\downarrow + Na_2SO_4$,
$Fe_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (15—20%-й) = $2FeO(OH)\downarrow + 3Na_2SO_4 + 2H_2O$ (кип.).

6. $Fe_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O) + (n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$.

7. $Fe_2(SO_4)_3 + FeSO_4 + 8NaOH$ (разб.) = $(Fe^{II}Fe_2^{III})O_4\downarrow + 4Na_2SO_4 + 4H_2O$ (кип.).

8. $Fe_2(SO_4)_3$ (конц.) + M_2SO_4 (конц.) + $24H_2O = 2\{MFe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O\}\downarrow$ (0° C; $M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

9. $Fe_2(SO_4)_3 + 2NaH_2PO_4 = Na_2SO_4 + 2H_2SO_4 + 2FePO_4\downarrow$.
гетерозит

10. $Fe_2(SO_4)_3 + H[SnCl_3] + 3HCl$ (конц.) = $2FeSO_4 + H_2[SnCl_6] + H_2SO_4$,
$Fe_2(SO_4)_3 + 3H^0(Fe$, разб. $H_2SO_4) = 2FeSO_4 + H_2SO_4$.

832. $NaFeO_2$ — ДИОКСОФЕРРАТ(III) НАТРИЯ

Зеленый с коричневым оттенком, плавится без разложеиия. Реагирует с водой, кислотами, оксидом и пероксидом натрия. Окисляется кислородом, галогенами в щелочиой среде. Получение см. 824[6,7].

$$M_r = 110{,}84; \quad d = 4{,}05; \quad t_{пл} = 1350°\ C.$$

1. $2NaFeO_2 + (n+1)H_2O$ (хол.) $\xrightarrow{\tau}$ $Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 2NaOH$.
2. $NaFeO_2 + H_2O = FeO(OH)\downarrow + NaOH$ (кип.).
3. $NaFeO_2 + 4HCl$ (разб.) $= FeCl_3 + NaCl + 2H_2O$.
4. $NaFeO_2 + 2Na_2O \xrightarrow{\tau} Na_5FeO_4$ (500° C, в атмосфере N_2),
   $4NaFeO_2 + 6Na_2O + O_2$ (воздух) $= 4Na_4FeO_4$ (400° C).
5. $2NaFeO_2 + 3Na_2O_2 = 2Na_2FeO_4 + 2Na_2O$ (500° C, в расплаве NaOH).
6. $2NaFeO_2 + 3E_2 + 8NaOH$ (конц.) $= 2Na_2FeO_4 + 6NaE + 4H_2O$
   (50—60° C; E = Cl, Br).

833. K_2FeO_4 — ФЕРРАТ КАЛИЯ

Красно-фиолетовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде в присутствии щелочей. Сильный окислитель; реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 822[23, 24], 827[8].

$$M_r = 198{,}04.$$

1. $2K_2FeO_4 = K_3FeO_4 + KFeO_2 + O_2$ (500—700° C, примесь Fe_2O_3).
2. $K_2FeO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + FeO_4^{2-}$ (в разб. KOH).
3. $4K_2FeO_4 + 6H_2O = 4FeO(OH)\downarrow + 8KOH + 3O_2\uparrow$ (кип.).
4. $4K_2FeO_4 + 10H_2SO_4$(разб.) $= 2Fe_2(SO_4)_3 + 3O_2\uparrow + 4K_2SO_4 + 10H_2O$.
5. $4K_2FeO_4 + 4KOH = 4K_3FeO_4 + O_2 + 2H_2O$ (400—450° C).
6. $2K_2FeO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 2FeO(OH)\downarrow + N_2\uparrow + 4KOH + 2H_2O$
   (кип.).
7. $4K_2FeO_{4(p)} + 3Cr(OH)_2 = 4FeO(OH)\downarrow + 3K_2CrO_4 + 2KOH$ (кип.).
8. $K_2FeO_4 + H_2O + BaCl_2 = BaFeO_4 \cdot H_2O\downarrow$(красн.) $+ 2KCl$.

834. $FeCl_2$ — ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА(II)

Лавреисит. Белый (кристаллогидрат — зелеиый), плавится и кипит без разложения. Летуч в потоке HCl при нагреваиии, в газе — димер Fe_2Cl_4. На воздухе желтеет вследствие окисления. Хорошо растворяется в холодной воде (гидролиз по катиону) и хлороводородиой кислоте. Разлагается кипящей водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Типичный восстановитель, при стояиии раствора окисляется растворенным в воде O_2. Восстанавливается водородом. Вступает в реакции обмеиа и комплексообразования. Получение см. 822[2, 16], 823[3], 826[2, 4], 835[14, 18].

$$M_r = 126{,}75; \quad d = 3{,}162; \quad t_{пл} = 674°\ C; \quad t_{кип} = 1023°\ C; \quad k_s = 68{,}5^{(20)},\ 90{,}7^{(80)}.$$

1. $FeCl_2 \cdot 4H_2O = FeCl_2 + 4H_2O$ (220° C, в атмосфере N_2).

2. $FeCl_2$(разб.) + $6H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 829[3])
3. $FeCl_2 + H_2O = FeCl(OH)\downarrow + HCl$ (кип.)
4. $FeCl_{2(т)} + H_2SO_4$(конц., гор.) = $FeSO_4 + 2HCl\uparrow$,
$FeCl_2 + 4HNO_3$(конц.) = $Fe(NO_3)_3 + NO_2\uparrow + 2HCl\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $FeCl_2 + 2NaOH$(разб.) = $Fe(OH)_2\downarrow + 2NaCl$ (в атмосфере N_2),
$FeCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $Fe(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (80° C, в атмосфере N_2)
6. $4FeCl_2 + 3O_2 = 2Fe_2O_3 + 4Cl_2$ (450—480° C)
7. $4FeCl_2 + 6H_2O + O_2 = 4FeO(OH)\downarrow + 8HCl\uparrow$ (кип.)
8. $FeCl_2 + H_2 = Fe + 2HCl$ (выше 500° C)
9. $2FeCl_{2(р)} + Cl_2 = 2FeCl_3$.
10. $FeCl_2 + Na_2S = FeS\downarrow + 2NaCl$.
11. $FeCl_2$(насыщ.) + $(NH_4)_2CO_3$ (насыщ.) = $FeCO_3\downarrow$ (сидерит) + $2NH_4Cl$ (0—10° C, в атмосфере CO_2)
12. $5FeCl_2 + 8HCl$(разб.) + $KMnO_4 = 5FeCl_3 + MnCl_2 + 4H_2O + KCl$,
$6FeCl_2 + 14HCl$(разб.) + $K_2Cr_2O_7 = 6FeCl_3 + 2CrCl_3 + 7H_2O + 2KCl$.
13. $FeCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Fe(C_5H_5)_2] + 2NaCl\downarrow$ (в этаноле)
14. $FeCl_2 \xrightarrow{MCl(насыщ.)} M[FeCl_3], M_2[FeCl_4]$
($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+, Tl^+$)
15. $3FeCl_2 + 6KCN$(разб.) = $6KCl + (Fe^{2+})_2[Fe(CN)_6]\downarrow$ (в атмосфере N_2).
$FeCl_2 + 6KCN$(конц.) = $K_4[Fe(CN)_6] + 2KCl$.
16. $FeCl_2 + K_3[Fe(CN)_6] = K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow + 2KCl$.
17. $FeCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз} Fe\downarrow$(катод) + $Cl_2\uparrow$ (анод) [90° C, в разб. HCl]

835. $FeCl_3$ — ХЛОРИД ЖЕЛЕЗА(III)

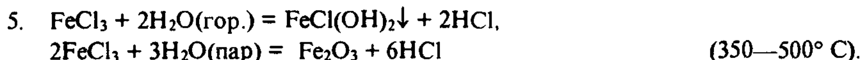
Молизит. Черно-корнчневый (темно-красный в проходящем свете, зеленый в отраженном свете). При нагревании плавится (красная жидкость), кипит и разлагается; в жидкости и паре — димер Fe_2Cl_6. Хорошо растворяется в воде (сильный гидролиз по катиону) и в хлороводородной кислоте. Кристаллогидрат $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. Реагирует с кипящей водой, щелочами. Слабый окислитель и восстановитель. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. 822[8], 824[3, 4], 827[2], 834[9].

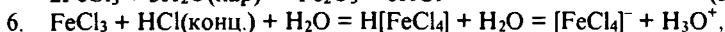
$M_r = 162{,}21$; $d = 2{,}898$; $t_{пл} = 307{,}5°$ C(*p*);
$t_{кип} = 316°$ C(разл.); $k_s = 91{,}9^{(20)}, 526^{(80)}$.

1. $2FeCl_3 \rightleftarrows 2FeCl_2 + Cl_2$ (500° C)
2. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (желто-кор.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]Cl + 2H_2O$ (37° C).
$2\{FeCl_3 \cdot 6H_2O\} = Fe_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$ (выше 250° C)
3. $2FeCl_3$(конц.) + $4H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+$(желт.) + $[FeCl_4]^-$
4. $FeCl_3$(разб.) + $4H_2O$(хол.) = $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$,
а) $[Fe(H_2O)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5Cl]^{2+}$(желт.) + Cl^-; $pK_к = 0{,}30$,


$[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{3+} + Cl^-$; $pK_н = 1,48$;


б) $[Fe(H_2O)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_4Cl(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 3,05$.

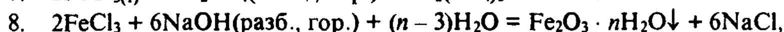

5. $FeCl_3 + 2H_2O$(гор.) $= FeCl(OH)_2\downarrow + 2HCl$,
$2FeCl_3 + 3H_2O$(пар) $= Fe_2O_3 + 6HCl$ (350—500° C).

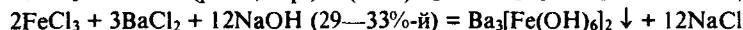

6. $FeCl_3 + HCl$(конц.) $+ H_2O = H[FeCl_4] + H_2O = [FeCl_4]^- + H_3O^+$,

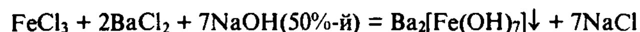

а) $[FeCl_4]^- + 2H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_2Cl_4]^-$;

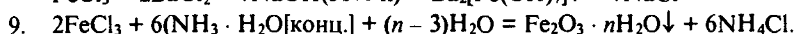

б) $[Fe(H_2O)_2Cl_4]^- + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_3Cl_3]$(желт.) $+ Cl^-$; $\lg K_н = 1,63$.


7. $2FeCl_{3(т)} + 3H_2SO_4$(конц., гор.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 6HCl\uparrow$.


8. $2FeCl_3 + 6NaOH$(разб., гор.) $+ (n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NaCl$,

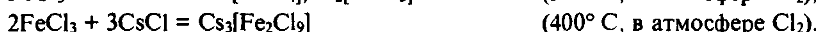

$2FeCl_3 + 3BaCl_2 + 12NaOH$ (29—33%-й) $= Ba_3[Fe(OH)_6]_2\downarrow + 12NaCl$
(кип.),


$FeCl_3 + 2BaCl_2 + 7NaOH$(50%-й) $= Ba_2[Fe(OH)_7]\downarrow + 7NaCl$ (кип.).


9. $2FeCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O$[конц.] $+ (n-3)H_2O = Fe_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NH_4Cl$.


10. $4FeCl_3 + 3O_2$(воздух) $= 2Fe_2O_3 + 3Cl_2$ (350—500° C).


11. $FeCl_3 \xrightarrow{KCl} K[FeCl_4], K_2[FeCl_5]$ (350° C, в атмосфере Cl_2),


$2FeCl_3 + 3CsCl = Cs_3[Fe_2Cl_9]$ (400° C, в атмосфере Cl_2).


12. $FeCl_3$(безводн.) $+ FeCl_3 \cdot 6H_2O = 6Fe(Cl)O + 12HCl$ (250—300° C).


13. $2FeCl_3 + 2KI = 2FeCl_2 + I_2\downarrow + 2KCl$ (на холоду — примесь FeI_3?),


$2FeCl_3 + 3Na_2S = 2FeS\downarrow + S\downarrow + 6NaCl$ (на холоду — примесь Fe_2S_3?).


14. $2FeCl_3 + H_2 = 2FeCl_2 + 2HCl$ (250—300° C),


$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2\downarrow$ (кип. в тетрагидрофуране).

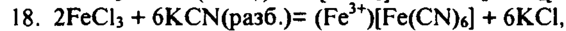

15. $FeCl_3 + Al = Fe + AlCl_3$ (200° C),

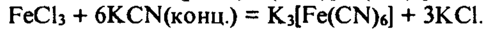

$2FeCl_3 + 3M = 2Fe + 3MCl_2$ (300—400° C; M = Mg, Zn).

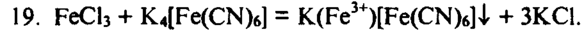

16. $2FeCl_3 + 2H_2O + SO_2 = 2FeCl_2 + H_2SO_4 + 2HCl$,

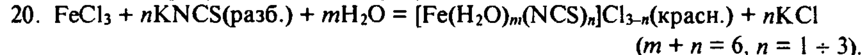

$2FeCl_3 + 2H_2S = Fe(S_2) + FeCl_2 + 4HCl$ (600° C).

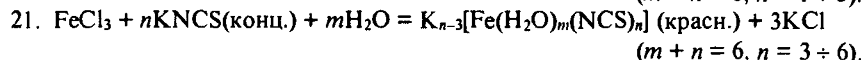

17. $2FeCl_3 + HCl$(конц.) $+ H[SnCl_3] = 2FeCl_2 + H_2[SnCl_6]$.


18. $2FeCl_3 + 6KCN$(разб.)$= (Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 6KCl$,


$FeCl_3 + 6KCN$(конц.) $= K_3[Fe(CN)_6] + 3KCl$.


19. $FeCl_3 + K_4[Fe(CN)_6] = K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KCl$.


20. $FeCl_3 + nKNCS$(разб.) $+ mH_2O = [Fe(H_2O)_m(NCS)_n]Cl_{3-n}$(красн.) $+ nKCl$
($m + n = 6$, $n = 1 \div 3$).


21. $FeCl_3 + nKNCS$(конц.) $+ mH_2O = K_{n-3}[Fe(H_2O)_m(NCS)_n]$ (красн.) $+ 3KCl$
($m + n = 6$, $n = 3 \div 6$),


а) $K_3[Fe(NCS)_6] + 4KF$(конц.) $= K[FeF_4]_{(р)}$(бц.) $+ 6KNCS$;


б) $K_3[Fe(NCS)_6] + 2H_3PO_4 = H_3[Fe(PO_4)_2]_{(р)}$(бц.) $+ 3KNCS + 3HNCS$.

836. FeS — СУЛЬФИД ЖЕЛЕЗА(II)

Темно-серый с зеленым оттенком (почти черный), термически устойчивый, разлагается при прокаливании. Нестехиометрический, имеет область гомогенности $Fe_{1-x}S$ ($0,1 \le x \le 0,2$; пирротин). Чувствителен к O_2 воздуха во влажном

состоянии. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Получение см. 822[11], 834[10], 835[13].

$M_r = 87{,}91$; $d = 4{,}62$; $t_{пл} = 1195°$ C; $рПР^{25} = 16{,}47$.

1. $FeS = Fe + S$ (выше 700° C, вак.).
2. $FeS + 2HCl$(разб.) $= FeCl_2 + H_2S\uparrow$ (в присутствии Fe, примесь H_2).
3. $FeS + 2CH_3COOH$(конц.) $= Fe(CH_3COO)_2 + H_2S\uparrow$.
4. $2FeS + H_2SO_4$(конц.) $+ 18HNO_3$(конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 18NO_2\uparrow + 10H_2O$.
5. FeS(влажн.) $+ 2O_2$(воздух) $\xrightarrow{\tau} FeSO_4$ (примеси S, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$).
6. FeS(суспензия) $+ H_2O \rightleftarrows Fe(HS)OH_{(p)}$ (в разб. KOH).
7. $2FeS + S + K_2S = 2K[FeS_2]$(красн.) [950—1000° C].
8. $2FeS + S + Cu_2S = 2(Fe^{III}Cu^{I})S_2$ (800—1000° C),
   халькопирит
   $2(Fe^{III}Cu^{I})S_2 + 5O_2 + 2SiO_2 = 2Cu + 2FeSiO_3 + 4SO_2$ (1000° C).

837. $Fe(S_2)$ — ДИСУЛЬФИД(2–) ЖЕЛЕЗА(II)

Светло-желтый (α-ромбическая модификация) или темно-желтый (β-кубическая модификация). Термически устойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами-окислителями. Окисляется при прокаливании на воздухе. В промышленности используют минералы марказит (α) и пирит (β). Получение см. 835[16].

$M_r = 119{,}98$; $d = 4{,}9(\alpha)$, $5{,}02(\beta)$; $t_{пл} = 743°$ C; $t(\alpha \longrightarrow \beta) > 365°$ C.

1. $Fe(S_2) = FeS + S$ (выше 1170° C, вак.).
2. $Fe(S_2)_{(т)} + 6H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)_6]^{2+} + S_2^{2-}$; $рПР^{25} = 26{,}27(\beta)$.
3. $2Fe(S_2) + 14H_2SO_4$(конц.) $= Fe_2(SO_4)_3 + 15SO_2\uparrow + 14H_2O$ (кип.),
   $Fe(S_2) + 18HNO_3$(конц.) $= Fe(NO_3)_3 + 2H_2SO_4 + 15NO_2\uparrow + 7H_2O$ (кип.).
4. $4Fe(S_2) + 11O_2 = 8SO_2 + 2Fe_2O_3$ (800° C).

838. Fe_3C — КАРБИД ТРИЖЕЛЕЗА

Цементит. Серый, относительно твердый, термически устойчивый. Компонент сплавов железа с углеродом (техническое железо). Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами, реагирует с кислородом. Получение см. 822[20].

$M_r = 179{,}55$; $d = 7{,}66$; $t_{пл} = 1650°$ C(разл.).

1. $Fe_3C = 3Fe + C$(графит) [выше 1650° C].
2. $Fe_3C + 6HCl$(конц.) $= 3FeCl_2 + C$(графит)$\downarrow + 3H_2\uparrow$.
3. $Fe_3C + 22HNO_3$(конц.) $= 3Fe(NO_3)_3 + CO_2\uparrow + 13NO_2 + 11H_2O$.
4. $Fe_3C + 3O_2 = (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 + CO_2$ (600—700° C),
   $4Fe_3C + (Fe^{II}Fe_2^{III})O_4 = 15Fe + 4CO$ (1000—1100° C).

839. $K_4[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II) КАЛИЯ

Белый (кристаллогидрат — светло-желтый, «желтая кровяная соль»), при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде. Не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Слабый восстановитель; окисляется концентрированной азотной кислотой, перманганатом калия, хлором. Вступает в реакции обмена. Реактив на катион Fe^{3+} (образуется синий осадок так называемой берлинской лазури, или турнбулевой сини). Получение см. 834^{15}, 840^{5-8}.

$$M_r = 368{,}35;\quad d = 1{,}85(кр.);\quad t_{пл} = 70°\,C(кр.);\quad k_s = 28{,}0^{(20)},\ 67{,}0^{(80)}.$$

1. $3K_4[Fe(CN)_6] = 12KCN + Fe_3C + 5C(графит) + 3N_2$ (650° C).
2. $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O = K_4[Fe(CN)_6] + 3H_2O$ (70—120° C).
3. $K_4[Fe(CN)_6](разб.) + 24H_2O = 4[K(H_2O)_6]^+ + [Fe(CN)_6]^{4-}$,
   $[Fe(CN)_6]^{4-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)(CN)_5]^{3-} + CN^-$; $pK_н = 18{,}30$.
4. $K_4[Fe(CN)_6] + 4HCl(конц.) = H_4[Fe(CN)_6]\downarrow + 4KCl$ (комн., в эфире).
5. $K_4[Fe(CN)_6] + 6H_2SO_4$ (конц.) $+ 6H_2O = 2K_2SO_4 + FeSO_4 + 3(NH_4)_2SO_4 +$ $+ 6CO\uparrow$ (кип.).
6. $K_4[Fe(CN)_6] + 3HNO_3(конц.) = NO_2\uparrow + HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] +$ $+ 2KNO_3$ (кип.),
   $2K_4[Fe(CN)_6] + 6HNO_3$ (безводн.) $= 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2HCN + O_2\uparrow +$ $+ 4KNO_3 + 2H_2O$ (0—10° C).
7. $2K_4[Fe(CN)_6] + 4H_2SO_4 + 4KNO_2 = 2K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2NO\uparrow + C_2N_2\uparrow +$ $+ 4K_2SO_4 + 4H_2O$,
   а) $K_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + CuSO_4(конц.) = Cu[Fe(NO^+)(CN)_5]\downarrow + K_2SO_4$;
   б) $2Cu[Fe(NO^+)(CN)_5] + 4NaHCO_3$ (конц.) $= 2Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] +$ $+ Cu_2CO_3(OH)_2\downarrow + 3CO_2\uparrow + H_2O$.
8. $K_4[Fe(CN)_6] + 2FeSO_4 = (Fe^{2+})_2[Fe(CN)_6]\downarrow$ (бел.) $+ 2K_2SO_4$.
9. $K_4[Fe(CN)_6](насыщ.) + FeCl_3(разб.) = 3KCl + K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow$,
   $3K_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3(конц.) = (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow(син.) + 6K_2SO_4$.
10. $2K_4[Fe(CN)_6] + E_2 = 2K_3[Fe(CN)_6] + 2KE$ (в разб. HE; E = Cl, Br),
    $5K_4[Fe(CN)_6] + 8HCl(разб.) + KMnO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] + MnCl_2 + 6KCl +$ $+ 4H_2O$.
11. $K_4[Fe(CN)_6] + 2CuSO_4 = Cu_2[Fe(CN)_6]\downarrow(кор.) + 2K_2SO_4$,
    $K_4[Fe(CN)_6] + 4AgNO_3 = Ag_4[Fe(CN)_6]\downarrow(бел.) + 4KNO_3$.

840. $K_3[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(III) КАЛИЯ

Соль Гмелина, «красная кровяная соль». Темно-красные кристаллы или темно-желтый порошок, при умеренном нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, подвергается акватации и гидролизу по аниону CN^-. На свету увеличивается степень гидролиза и ускоряется переход в $K_4[Fe(CN)_6]$. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Окислитель. Вступает в реакции обмена.

Реактив на катион Fe^{2+} (образуется синий осадок так называемой берлинской лазури, или турнбулевой сини). Получение см. 835^{18}, 839^{10}.

$$M_r = 329{,}25; \quad d = 1{,}894; \quad k_s = 46{,}0^{(20)}, 81{,}8^{(80)}.$$

1. $6K_3[Fe(CN)_6] = 18KCN + 2Fe_3C + N_2 + 8C_2N_2$ (350—400° C).
2. $K_3[Fe(CN)_6]$(разб.) $+ 18H_2O = 3[K(H_2O)_6]^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$,
   $[Fe(CN)_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Fe(H_2O)(CN)_5]^{2-} + CN^-$; $pK_н = 1{,}0$,
   $CN^- + H_2O \rightleftarrows HCN + OH^-$; $pK_о = 4{,}69$.
3. $K_3[Fe(CN)_6] + H_2O = K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + KCN$ (кип.).
4. $K_3[Fe(CN)_6] + HCl$(разб.) $+ H_2O = HCN\uparrow + K_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + KCl$ (кип.),
   $K_3[Fe(CN)_6]$(насыщ.) $+ 3HCl$(конц.) $= H_3[Fe(CN)_6]$(кор.) $+ 3KCl$ (0° С, осаждение эфиром).
5. $4K_3[Fe(CN)_6] + 4KOH$(конц.) $= 4K_4[Fe(CN)_6] + 2H_2O + O_2\uparrow$ (кип.).
6. $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KI = 2K_4[Fe(CN)_6] + I_2\downarrow$.
7. $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH$(разб.) $+ H_2O_2$(конц.) $= 2K_4[Fe(CN)_6] + O_2\uparrow + 2H_2O$,
   $2K_3[Fe(CN)_6] + 2KOH$(разб.) $+ Pb(OH)_2 = 2K_4[Fe(CN)_6] + PbO_2\downarrow + 2H_2O$.
8. $3K_3[Fe(CN)_6] + 5KOH$(разб.) $+ Cr(OH)_3 = 3K_4[Fe(CN)_6] + K_2CrO_4 + 4H_2O$.
9. $K_3[Fe(CN)_6]$(насыщ.) $+ FeCl_2$(разб.) $= 2KCl + K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]\downarrow$,
   $K_3[Fe(CN)_6] + FeCl_3$(разб.) $= (Fe^{3+})[Fe(CN)_6]_{(p)}$ (кор.) $+ 3KCl$.
10. $4K_3[Fe(CN)_6] + 3FeSO_4$(конц.) $= (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow$ (син.) $+ 3K_2SO_4 + 6KCN$.
11. $2K_3[Fe(CN)_6] + 3CuSO_4 = Cu_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow$ (зел.) $+ 3K_2SO_4$,
    $K_3[Fe(CN)_6] + 3AgNO_3 = Ag_3[Fe(CN)_6]$(оранж.) $+ 3KNO_3$.

841. $K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]$ — ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТ(II) ЖЕЛЕЗА(III)-КАЛИЯ

Берлинская лазурь, или турнбулева синь. Синий, при нагревании разлагается. В строении комплексного аниона — короткие связи Fe^{II} — CN^-, в кристаллической решетке образуются также длинные связи Fe^{III} — NC^-. Не растворяется в воде. В избытке чистой воды образуется коллоидный раствор («растворимая» берлинская лазурь). При стоянии под раствором избытка реагентов медленно, а при добавлении NaCl — быстро переходит в соль $(Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3$, не образующую коллоидного раствора («нерастворимая» берлинская лазурь, пруссеновская лазурь). Не реагирует с разбавленными кислотами, гидратом аммиака. Переводится в раствор щавелевой кислотой (продукты неизвестны, раствор — синий), разлагается щелочами. Получение см. 839^9, 840^9.

$$M_r = 306{,}90; \quad pПР^{18} \approx 20{,}0.$$

1. $12K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] = 3(Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3 + 3K_4[Fe(CN)_6]$ (200° С),
   $6K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] = 6KCN + 15N_2 + 4Fe_3C + 26C$(графит) [выше 560° С].
2. $\underset{\text{коллоид}}{4K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6]} \xrightarrow{\text{т, NaCl}} (Fe^{3+})_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow + K_4[Fe(CN)_6]$.

3. $K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 3KOH$(разб.) = $FeO(OH)\downarrow + H_2O + K_4[Fe(CN)_6]$.
4. $5K(Fe^{3+})[Fe(CN)_6] + 9KCl + 8HCl$(конц.) + $KMnO_4 = 5K_3[Fe(CN)_6] +$
$+ 5FeCl_3 + MnCl_2 + 4H_2O$.

842. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5]$ — ПЕНТАЦИАНОНИТРОЗИЛИЙФЕРРАТ(II) НАТРИЯ

Нитропруссид натрия. Темно-красный, плавится без разложения под избыточным давлением NO, термически неустойчив на воздухе. Хорошо растворяется в воде, на свету постепенно разлагается. Реагирует с концентрированной серной кислотой. Реактив на ион S^{2-} (красно-фиолетовая окраска) и ион SO_3^{2-} (розовая окраска), продукты этих реакций неизвестны. Получение см. 839[7].

$$M_r = 261{,}92; \quad d = 1{,}72; \quad t_{пл} = 687° C(p); \quad k_s = 40^{(16)}.$$

1. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] = 6NO + 6C_2N_2 + 12NaCN + 2Fe_3C + N_2$ (400° C).
2. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] \cdot 2H_2O = Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 2H_2O$
(50—100° C, в токе NO).
3. $Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5]$(разб.) $+ 8H_2O = 2[Na(H_2O)_4]^+ + [Fe(NO^+)(CN)_5]^{2-}$
(в темноте),
$Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2[Fe(H_2O)(CN)_5] + NO\uparrow$ (на свету).
4. $2Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 10H_2SO_4$(конц.) $+ 10H_2O = 2Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 +$
$+ 2NO\uparrow + 5(NH_4)_2SO_4 + 10CO\uparrow$ (кип.).
5. $4Na_2[Fe(NO^+)(CN)_5] + 17O_2 = 8NaCN + 4NO_2 + 12CO_2 + 6N_2 + 2Fe_2O_3$
(700—900° C).

843. $[Fe(C_5H_5)_2]$ — БИС(ЦИКЛОПЕНТАДИЕНИЛ)ЖЕЛЕЗО

Ферроцен. Желто-оранжевый, низкоплавкий, низкокипящий. Летучий, перегоняется с водяным паром, при нагревании разлагается. Устойчив на воздухе. Не растворяется в холодной воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается горячей водой. Окисляется азотной кислотой, галогенами, кислородом при прокаливании. Восстанавливается водородом. Получение см. 834[13].

$$M_r = 186{,}04; \quad t_{пл} = 173 \div 176° C; \quad t_{кип} = 249° C.$$

1. $[Fe(C_5H_5)_2] = Fe + 2CH_4 + 8C$(графит) $+ H_2$ (выше 470° C).
2. $[Fe(C_5H_5)_2] + H_2O$(гор.) $= Fe(OH)_2\downarrow + 2C_5H_6$.
3. $3[Fe(C_5H_5)_2] + 4HNO_3$ (разб.) $= 3[Fe(C_5H_5)_2]NO_3$ (гол.) $+ NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $4[Fe(C_5H_5)_2] + 53O_2 = 2Fe_2O_3 + 40CO_2 + 20H_2O$ (700—800° C).
5. $2[Fe(C_5H_5)_2] + 13E_2 = 2FeE_3 + 4C_5H_5E_5$ (комн.; E = Cl, Br).
6. $[Fe(C_5H_5)_2] + 5H_2 = Fe + 2C_5H_{10}$ (350° C, *p*, кат. Ni).

844. $[Fe(CO)_5]$ — ПЕНТАКАРБОНИЛЖЕЛЕЗО

Светло-желтая жидкость, кипит без разложения, при дальнейшем нагревании разлагается. Не смешивается с холодной водой; смешивается с жидким аммиаком. Реагирует с кипящей водой, кислотами, щелочами, кислородом, монооксидом азота. Восстановитель. Получение см. 822[21].

$M_r = 195,90$; $d = 1,457^{(20)}$; $t_{пл} = -20°$ C; $t_{кип} = +103°$ C.

1. $[Fe(CO)_5] = Fe + 5CO$ (160—200° C).
2. $6[Fe(CO)_5] + 12H_2O = 6FeO(OH)\downarrow + 9H_2\uparrow + 30CO\uparrow$ (кип.).
3. $[Fe(CO)_5] + 2HI$(конц.) $= FeI_2 + H_2\uparrow + 5CO\uparrow$.
4. $[Fe(CO)_5] + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow + 5CO\uparrow$ (в эфире).
5. $[Fe(CO)_5] + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O + 5CO\uparrow$ (в эфире).
6. $4[Fe(CO)_5] + 13O_2 = 2Fe_2O_3 + 20CO_2$ (500° C).
7. $2[Fe(CO)_5] = [Fe_2(CO)_9]\downarrow + CO\uparrow$
   (комн., в конц. CH_3COOH, УФ-облучение),
   $3[Fe(CO)_5] = [Fe_3(CO)_{12}]\downarrow + 3CO\uparrow$ [в этаноле, кат. $Na(C_2H_5O)$].
8. $[Fe(CO)_5] + 3NaOH$(конц.) $= Na[Fe(CO)_4H] + Na_2CO_3 + H_2O$
   (комн., в метаноле),
   $6Na[Fe(CO)_4H] + 9H_2SO_4$ (< 50%-я) $+ 6MnO_2 = 2[Fe_3(CO)_{12}]\downarrow + 6MnSO_4 +$
   $+ 3Na_2SO_4 + 12H_2O$.
9. $[Fe(CO)_5]_{(ж)} + Ba(OH)_2 = BaCO_3\downarrow + [Fe(CO)_4H_2]$ (– 15° C),
   $[Fe(CO)_4H_2] + H_2O \rightleftarrows [Fe(CO)_4H]^- + H_3O^+$; $pK_к \approx 4,0$ (в атмосфере H_2).
10. $[Fe(CO)_5] + 2Na = Na_2[Fe(CO)_4]\downarrow$(бел.) $+ CO\uparrow$ (– 40° C, в жидк. NH_3).
11. $[Fe(CO)_5] + 4NO = [Fe(NO)_4]$ (черн.) $+ 5CO$ (44—45° C, p).
12. $2[Fe(CO)_5] + 13H_2O_2$(конц.) $= 2FeO(OH)\downarrow + 10CO_2\uparrow + 12H_2O$ (кип.).

КОБАЛЬТ

845. Co — КОБАЛЬТ

Темно-серый порошкообразный (почти черный) или желтовато-серый (с синим оттенком) компактный металл; относительно твердый, ковкий, пластичный, высокоплавкий. При нагревании на воздухе покрывается оксидной пленкой. В виде порошка пирофорен. Пассивируется в концентрированных серной и азотной кислотах. Не реагирует с водой, фтороводородной кислотой, щелочами в растворе, гидратом аммиака, азотом. Реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при сплавлении, неметаллами, аммиаком, монооксидом углерода. Заметно поглощает H_2 при комнатной температуре. В водном растворе катион Co^{2+} окрашен в розовый цвет. Получение см. 846^7, 847^5, 850^9, 859^1.

$M_r = 58,933$; $d = 8,84$; $t_{пл} = 1494°$ C; $t_{кип} = 2960°$ C.

1. $Co + 2HCl$(разб., гор.) $\xrightarrow{\tau} CoCl_2 + H_2\uparrow$,
   $Co + H_2SO_4$(разб., гор.) $\xrightarrow{\tau} CoSO_4 + H_2\uparrow$.
2. $3Co + 8HNO_3$(разб., гор.) $= 3Co(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $4Co + 4NaOH + 3O_2 = 4NaCoO_2$(красн.) $+ 2H_2O$ (600—1000° C).
4. $2Co + O_2$(воздух) $= 2CoO$ (до 300° C),
   $3Co + 2O_2$(воздух) $= (Co^{II}Co_2^{III})O_4$ (500° C).

5. $Co + E_2 = CoE_2$ (200—300° C, E = F; 100° C, E = Cl),
$Co + E_2 = CoE_2$(зел.) [20—50° C; E = Br, I].

6. $Co \xrightarrow{S} CoS, Co(S_2), (Co^{II}Co_2^{III})S_4, Co_9S_8$ (650° C).

7. $Co \xrightarrow{P(\text{красн.})} Co_2P, CoP, CoP_3$(серо-черн.) [650—700° C].

8. $Co \xrightarrow[-H_2]{NH_3,\ 250—300° C} Co_3N \xrightarrow[-H_2]{NH_3,\ 380—500° C} Co_2N$.

9. $Co + 2N_2O_4 = 2NO + Co(NO_3)_2$(красн.)↓ [комн., в этилацетате].

10. $Co \xrightarrow[-CO_2]{CO,\ до\ 220° C} Co_2C \xrightarrow{Co,\ 500—800° C} Co_3C$.

11. $Co \xrightarrow{CO,\ 130° C,\ p} [Co_2(CO)_8] \xrightarrow[-CO]{50° C,\ бензол} [Co_4(CO)_{12}]$(черн.).

12. $Co + NaHCO_3$(конц.) $+ H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2$↑ (катод) $+ CoCO_3$↓(анод) +
$+ NaOH$.

846. CoO — ОКСИД КОБАЛЬТА(II)

Темно-зеленый (почти черный). Термически устойчивый. На воздухе поглощает O_2. Имеет небольшую область гомогенности $Co_{1-x}O$. Не реагирует с водой, гидратом аммиака. Проявляет амфотерные свойства (основные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. $845^4, 847^1, 848^1, 850^1, 859^5$.

$$M_r = 74{,}93; \quad d = 6{,}47; \quad t_{пл} = 1810° C.$$

1. $CoO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $рПР^{25} = 14{,}37$.
2. $CoO + 2HCl$(разб.) $= CoCl_2 + H_2O$.
3. $CoO + 2NaOH$(конц.) $+ H_2O \xrightarrow{\tau} Na_2[Co(OH)_4]$↓(син.) [кип.].
4. $6CoO + O_2$(воздух) $= 2(Co^{II}Co_2^{III})O_4$ (390—700° C).
5. $4CoO + O_2 + 24(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= 4[Co(NH_3)_6](OH)_3$(желт.) $+ 18H_2O$.
6. $CoO + 2HF = CoF_2 + H_2O$ (300—400° C).
7. $CoO + H_2 = Co + H_2O$ (120—500° C).
8. $2CoO + 2SiO_2 = Co_2SiO_4$ (фиол.) [1300—1450° C].
9. $CoO + Al_2O_3 = (CoAl_2)O_4$(син.) [1100° C, в расплаве KCl].

847. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4$ — ОКСИД ДИКОБАЛЬТА(III)-КОБАЛЬТА(II)

Серо-черный, при прокаливании разлагается. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака; в виде крупных кристаллов почти не реагирует с хлороводородной и азотной кислотами. В виде порошка разлагается концентрированными кислотами. Окисляется кислородом при спекании со щелочами и окси-

дами металлов на воздухе. Восстанавливается водородом. Получение см. 845[1] 846[4], 849[1].

$$M_r = 240{,}80; \quad d = 6{,}073; \quad \text{рПР}^{25} = 99{,}15.$$

1. $2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 = 6CoO + O_2$ (905—925° С)
2. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 8HCl$(конц.) $\xrightarrow{\tau}$ $3CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$,
   $2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 6H_2SO_4$(конц.) $= 6CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.)
3. $4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 12NaOH + O_2 = 12NaCoO_2$ (красн.) $+ 6H_2O$ (400° С)
4. $4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + O_2 + 6ZnO = 6(Co_2^{III}Zn)O_4$(зел.) [800° С]
5. $(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 4H_2 = 3Co + 4H_2O$ (120—500° С)

848. $Co(OH)_2$ — ГИДРОКСИД КОБАЛЬТА(II)

Темно-фиолетовый кристаллический или синий аморфный (свежеосажденный с примесями основных солей), при стоянии под раствором солей кобальта(II) становится розово-красным. Во влажном состоянии поглощает из воздуха O_2 и CO_2. Не растворяется в воде. В органической среде осаждается синий гидрат $Co(OH)_2 \cdot 0{,}67H_2O$. Проявляет амфотерные свойства (оснóвные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Восстановитель. Получение см. 850[4], 853[4], 855[4], 857[5].

$$M_r = 92{,}95; \quad d = 3{,}597; \quad \text{рПР}^{25} = 14{,}80.$$

1. $Co(OH)_2 = CoO + H_2O$ (168—170° С, вак.)
2. $Co(OH)_2 + 2HCl$(разб.) $= CoCl_2 + 2H_2O$.
3. $Co(OH)_2 + CoCl_2$(разб.) $= CoCl(OH)\downarrow$(зел.),
   $Co(OH)_2 + CoCl_2$(10%-й) $= Co_2Cl(OH)_3\downarrow$(роз.).
4. $Co(OH)_2 + 2NaOH$(50%-й) $\xrightarrow{\tau}$ $Na_2[Co(OH)_4]\downarrow$(фиол.).
5. $Co(OH)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= [Co(NH_3)_6](OH)_2$(желт.) $+ 6H_2O$.
6. $4Co(OH)_2 + O_2 = 4CoO(OH) + 2H_2O$ (100° С, p)
7. $2Co(OH)_2$(влажн.) $+ CO_2$ $\xrightarrow{\tau}$ $Co_2CO_3(OH)_2 + H_2O$.
8. $2Co(OH)_2 + H_2O_2$(конц.) $= 2CoO(OH)\downarrow + 2H_2O$ (кип.)
9. $2Co(OH)_2 + E_2 + 2NaOH$(разб.) $= 2CoO(OH)\downarrow + 2NaE + 2H_2O$
   (E = Cl, Br).
10. $2Co(OH)_2 + NaClO$(насыщ.) $= NaCl + H_2O + 2CoO(OH)\downarrow$.
11. $Co(OH)_2 + 2Al(OH)_3 = (CoAl_2)O_4$(син.) $+ 4H_2O$ (600—800° С)

849. $CoO(OH)$ — МЕТАГИДРОКСИД КОБАЛЬТА

Темно-коричневый аморфный (осажденный) или черный кристаллический (гетерогенит). При прокаливании разлагается. Из раствора осаждается гидрат $Co_2O_3 \cdot nH_2O$, при кипячении суспензии или при нагревании переходит в $CoO(OH)$. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами. Легко разлага-

ется концентрированной хлороводородной кислотой, труднее — другими кислотами. При нагревании переводится в раствор действием гидрата аммиака. Окислитель. Получение см. 848[6, 8—10], 853[6], 856[5].

$M_r = 91{,}94$; $d = 4{,}29$(аморфн.); 4,72—4,90.

1. $12CoO(OH) = 4(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + O_2 + 6H_2O$ (600° С).
2. $CoO(OH)_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{3+} + 3OH^-$; $pПР^{25} = 42{,}60$.
3. $2CoO(OH) + 6HCl$(конц.) $= 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
4. $4CoO(OH) + 4H_2SO_4$(конц., гор.) $= 4CoSO_4 + O_2\uparrow + 6H_2O$.
5. $4CoO(OH) + 8HNO_3$(конц.) $= 4Co(NO_3)_2 + O_2\uparrow + 6H_2O$ (75—85° С).
6. $CoO(OH) + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц., гор.] $\xrightarrow{\tau}$ $[Co(NH_3)_6](OH)_3$(желт.) + $+ 5H_2O$.
7. $4CoO(OH) + 6F_2 = 4CoF_3 + 3O_2 + 2H_2O$ (250—300° С).
8. $4CoO(OH) + 8M_2O + O_2 = 4M_4CoO_4 + 2H_2O$ (600—700° С; M = Li, Na, K, Rb, Cs, $^1/_2$ Ba).

850. $CoSO_4$ — СУЛЬФАТ КОБАЛЬТА(II)

Красный (кристаллогидрат — розовый, биберит), при нагревании разлагается. Хорошо (но медленно) растворяется в воде (с ростом температуры растворимость сначала увеличивается, затем падает), гидролизуется по катиону. Плохо растворяется в концентрированной серной кислоте. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Восстановитель. Получение см. 845[1], 849[4], 854[3].

$M_r = 155{,}00$; $d = 3{,}71$; $k_s = 36{,}3^{(20)}, 60{,}0^{(43)}, 49{,}3^{(80)}$.

1. $2CoSO_4 = 2CoO + 2SO_2 + O_2$ (600—700° С, примесь SO_3).
2. $CoSO_4 \cdot 7H_2O = CoSO_4 + 7H_2O$ (41—420° С).
3. $CoSO_4$(разб.) $+ 6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Co(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$; $pK_к = 8{,}90$.
4. $2CoSO_4$(разб.) $+ 2NaOH$(разб.) $= Na_2SO_4 + Co_2SO_4(OH)_2\downarrow$(син.),
   $CoSO_4$(разб.) $+ 2NaOH$(10%-й) $= Co(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $CoSO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] $= [Co(NH_3)_6]SO_4$(желт.) $+ 6H_2O$.
6. $2CoSO_4 + 2NH_4HS = 2CoS\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4$.
7. $2CoSO_4 + 4Al(OH)_3 = 2(CoAl_2)O_4$(син.) $+ 2SO_2 + O_2 + 6H_2O$ (800° С).
8. $2CoSO_4 + H_2SO_4$ (4 М) $\xrightarrow{электролиз}$ $H_2\uparrow$(катод) $+ Co_2(SO_4)_3\downarrow$ (анод) [0° С],
9. $2CoSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{электролиз} 2Co\downarrow$(катод) $+ O_2\uparrow$(анод) $+ 2H_2SO_4$.

851. CoF_2 — ФТОРИД КОБАЛЬТА(II)

Розовато-красный, плавится и кипит без разложения. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора кристаллизуется гидрат $CoF_2 \cdot 4H_2O$, из фторово-

дородной кислоты — $CoF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$ Разлагается кипящей водой, концентрированными кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Образует фторокомплексы. Получение см. 845[5], 846[6], 852[1].

$$M_r = 96{,}93; \quad d = 4{,}43; \quad t_{пл} = 1127°\ C; \quad t_{кип} \approx 1740°\ C; \quad k_s = 1{,}5^{(25)}.$$

1. $CoF_2 \cdot 4H_2O = CoF_2 + 4H_2O$ (300° C, в токе N_2).
2. $CoF_2 + H_2O \xrightarrow{\tau} Co(OH)F\downarrow + HF\uparrow$ (кип.),
   $CoF_2 + H_2O(пар) = CoO + 2HF$ (700° C).
3. $CoF_{2(т)} + H_2SO_4(конц., гор.) = CoSO_4 + 2HF\uparrow$.
4. $CoF_2 + 4NaOH(40\%-й) = Na_2[Co(OH)_4]\downarrow + 2NaF$.
5. $CoF_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] = [Co(NH_3)_6]F_2 + 6H_2O$.
6. $2CoF_2 + F_2 = 2CoF_3$ (75—200° C).
7. $CoF_2 \xrightarrow{MF(расплав)} M[CoF_3], M_2[CoF_4], M_4[CoF_6]$ (M = Na, K)
8. $2CoF_2 + 2HF(конц.) + 7H_2O \xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow(катод) +$
   $+ 2(CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O)\downarrow(анод)$ [0—10° C].

852. CoF_3 — ФТОРИД КОБАЛЬТА(III)

Светло-коричневый, термически неустойчивый, во влажном воздухе темнеет. Из фтороводородной кислоты кристаллизуется зеленый гидрат $CoF_3 \cdot 3{,}5H_2O$ со строением $[Co(H_2O)_3F_3] \cdot 0{,}5H_2O$. Разлагается водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Очень сильный окислитель; окисляет и фторирует многие неметаллы. Получение см. 849[7], 851[6, 8].

$$M_r = 115{,}93; \quad d = 3{,}88.$$

1. $2CoF_3 = 2CoF_2 + F_2$ (350—700° C).
2. $CoF_3 + 2H_2O(хол.) \xrightarrow{\tau} CoO(OH)\downarrow + 3HF$,
   $4CoF_3 + 10H_2O = 4Co(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow + 12HF\uparrow$ (кип.).
3. $2CoF_3 + 6HCl(конц.) = 2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6HF$.
4. $CoF_3 + 3NaOH(разб., хол.) = CoO(OH)\downarrow + 3NaF + H_2O$.
5. $CoF_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)[конц.] = [Co(NH_3)_6]F_3\downarrow + 6H_2O$.
6. $2CoF_3 + 4N_2O_5 = 2Co(NO_3)_3(зел.) + 2NF_3 + O_2$ (от – 70 до + 40° C).

853. $CoCl_2$ — ХЛОРИД КОБАЛЬТА(II)

Голубой (кристаллогидрат — розовый), летучий при умеренном нагревании в атмосфере HCl, плавится и кипит без разложения. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону), хлороводородной и азотной кислотах. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Окисляется O_2 воздуха. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 845[1, 5], 848[2], 849[3].

$$M_r = 129{,}84; \quad d = 3{,}367; \quad t_{пл} = 740°\ C;$$
$$t_{кип} = 1049°\ C; \quad k_s = 52{,}9^{(20)},\ 97{,}6^{(80)}.$$

1. $CoCl_2 \cdot 6H_2O = CoCl_2 + 6H_2O$ (160—170° С, в токе сухого HCl).
2. $CoCl_2$(разб.) + $6H_2O = [Co(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 850[3]),

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \underset{H_2O,\ 20^\circ C}{\overset{HCl(конц.)}{\rightleftarrows}} [Co(H_2O)_4Cl_2](син.) \underset{H_2O}{\overset{кип.}{\rightleftarrows}} [Co(H_2O)_2Cl_2](син.).$$

3. $CoCl_2 \cdot 6H_2O + 4L = CoCl_2 \cdot 4L$ (син.) + $6H_2O$ (L = этанол, ацетон).
4. $CoCl_2$(разб.) + NaOH(разб.) = NaCl + CoCl(OH)↓ (зел. или син.),
$CoCl_2$(разб.) + 2NaOH(10%-й) = $Co(OH)_2$↓ + 2NaCl.
5. $CoCl_{2(т)} + 6NH_{3(г)} \xrightarrow{\tau} [Co(NH_3)_6]Cl_2$ (комн.),
$CoCl_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] = $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$ (комн.).
6. $4CoCl_2 + 16(NH_3 \cdot H_2O)$[конц.] + O_2 = 4CoO(OH)↓ + $8NH_3$↑ + $8NH_4Cl$ +
+ $10H_2O$ (кип.),
$4CoCl_2$(конц.) + $4NH_4Cl_{(т)}$ + $20(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] + O_2 =
= $4[Co(NH_3)_6]Cl_3$↓ + $22H_2O$ (комн.).
7. $CoCl_2$(конц.) + $H_2S_{(г)}$ = CoS↓ + 2HCl (в присутствии CH_3COOH).
8. $2CoCl_2 + 6MCl + 6F_2 = 2M_3[CoF_6]$(гол.) + $5Cl_2$
(200° С; M = Li, Na, K, Rb, Cs).
9. $CoCl_2 \xrightarrow{MCl(расплав)} M[CoCl_3], M_2[CoCl_4]$ ($M = Rb^+, Tl^+, NH_4^+$),
$CoCl_2 + 3CsCl = Cs_3[CoCl_5]$(син.) [600—700° С].
10. $CoCl_2 + 4NH_4NCS = (NH_4)_2[Co(NCS)_4]$(син.) + $2NH_4Cl$ (в ацетоне).
11. $CoCl_2 + 7NaNO_2 + 2CH_3COOH = Na_3[Co(NO_2)_6] + 2NaCl$ +
+ $2Na(CH_3COO)$ + NO↑ + H_2O (50—60° С).
12. $CoCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Co(C_5H_5)_2]$(фиол.) + 2NaCl↓ (кип. в диоксане).
13. $CoCl_{2(р)} \xrightarrow{электролиз}$ Co↓(катод) + Cl_2↑ (анод).

854. CoS — СУЛЬФИД КОБАЛЬТА(II)

Серый кристаллический или черный аморфный (осажденный), термически устойчивый, при прокаливании плавится и разлагается. Имеет область гомогенности CoS_{1+x}($0,04 \le x \le 0,13$; джайпурит). В виде порошка пирофорен. В свежеосажденном виде чувствителен к влаге и O_2 воздуха, легко образует коллоидный раствор; при стоянии под раствором становится малореакционноспособным («стареет»). Не растворяется в воде. Разлагается кислотами, окисляется O_2 при нагревании. Получение см. 845[6], 850[6], 853[7].

$M_r = 91,00$; $d = 5,45$; $t_{пл} = 1118°$ С; $pПР^{25} = 19,75$.

1. CoS = Co + S (выше 1160° С).
2. CoS(аморфн.) + 2HCl(разб.) = $CoCl_2 + H_2S$↑,
CoS(аморфн.) + $2CH_3COOH$(разб.) = $Co(CH_3COO)_2 + H_2S$↑.
3. CoS + $8HNO_3$(конц., гор.) = $CoSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$.
4. 4CoS + $2H_2O$(влага) + O_2 (воздух) $\xrightarrow{\tau}$ 4CoS(OH)↓ (примесь $CoSO_4$).
5. $6CoS + 10O_2 = 2(Co^{II}Co_2^{III})O_4 + 6SO_2$ (680° С).

855. $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНКОБАЛЬТА(II)

Светло-красный, термически неустойчивый. Во влажном состоянии постепенно окисляется на воздухе. Не растворяется в концентрированном гидрате аммиака. Устойчив в растворе только в присутствии гидрата аммиака. Разлагается кислотами, щелочами. Окисляется пероксидом водорода, восстанавливается водородом. Получение см. 853^5.

$$M_r = 232{,}03; \qquad d = 1{,}479.$$

1. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 = [Co(NH_3)_2Cl_2](\text{син.}) + 4NH_3$ (65—67° C, вак.),
   $[Co(NH_3)_6]Cl_2 = CoCl_2 + 6NH_3$ (выше 150° C).
2. $[Co(NH_3)_6]Cl_2(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),
   $[Co(NH_3)_6]^{2+} + 12H_2O \rightleftarrows [Co(H_2O)_6]^{2+} + 6(NH_3 \cdot H_2O)$; $p\beta_н \approx 4 \div 5$.
3. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 6HCl(\text{разб.}) = CoCl_2 + 6NH_4Cl$.
4. $[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2NaOH(\text{разб.}) + 6H_2O = Co(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 6(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $4[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O + O_2 \xrightarrow{\tau} 4[Co(NH_3)_6]Cl_2(OH)$
   (кат. активный уголь).
6. $2[Co(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O_2(\text{конц.}) = [Co_2(NH_3)_{10}(O_2^{2-})]Cl_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$.

856. $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИНКОБАЛЬТА(III)

Красно-коричневый, при нагревании разлагается. Умеренно растворяется в холодной воде, концентрированном гидрате аммиака. Кристаллогидратов не образует. Устойчив к действию концентрированной серной кислоты. Разлагается кипящей водой, щелочами. Восстанавливается аодородом. Получение см. 853^6.

$$M_r = 267{,}48; \quad d = 1{,}7016; \quad k_s = 6{,}95^{(20)},\ 12{,}04^{(50)}.$$

1. $6[Co(NH_3)_6]Cl_3 = 6CoCl_2 + 6NH_4Cl + N_2 + 28NH_3$ (выше 420° C).
2. $[Co(NH_3)_6]Cl_3(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$.
3. $4[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 10H_2O = 4Co(OH)_2\downarrow + O_2\uparrow + 12NH_4Cl + 12NH_3\uparrow$
   [кип., примесь CoO(OH)].
4. $[Co(NH_3)_6]Cl_3(\text{насыщ.}) + 3HNO_3(\text{разб.}) = [Co(NH_3)_6](NO_3)_3 + 3HCl$.
5. $[Co(NH_3)_6]Cl_3 + 3NaOH(\text{конц., хол.}) + 5H_2O = CoO(OH)\downarrow + 3NaCl +$
   $+ 6(NH_3 \cdot H_2O)$.

857. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ — ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) НАТРИЯ

Желтый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. При слабом нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается в кипящей воде, сильных кислотах и концентрированных щелочах. Получение см. 853^{11}.

$$M_r = 403{,}93.$$

1. $4Na_3[Co(NO_2)_6] \cdot 0,5H_2O = 12NaNO_2 + CoO + 4NO + 8NO_2 + 2H_2O$ (200—250° С).
2. $Na_3[Co(NO_2)_6]$ (разб.) + $12H_2O$ (хол.) = $3[Na(H_2O)_4]^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-}$.
3. $3Na_3[Co(NO_2)_6] + 2H_2O = 9NaNO_2 + 3CoNO_3(OH)\downarrow + 5NO\uparrow + HNO_3$ (кип.).
4. $3Na_3[Co(NO_2)_6] + 2HNO_3$ (разб.) = $9NaNO_2 + 3Co(NO_3)_2 + 5NO\uparrow + H_2O$ (кип.).
5. $Na_3[Co(NO_2)_6] + 2NaOH$ (конц.) = $Co(OH)_2\downarrow + 4NaNO_2 + NaNO_3 + NO\uparrow$ (кип.).
6. $Na_3[Co(NO_2)_6]_{(p)} + 3MNO_3 = M_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + 3NaNO_3$ ($M = K^+, Cs^+, Tl^+, Ag^+, NH_4^+$).

858. $K_3[Co(NO_2)_6]$ — ГЕКСАНИТРОКОБАЛЬТАТ(III) КАЛИЯ

Соль Фишера. Желтый, при нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Из раствора осаждается кристаллогидрат $K_3[Co(NO_2)_6] \cdot 1,5H_2O$. Не реагирует с гидратом аммиака. Разлагается в кипящей воде, концентрированных кислотах и щелочах. Получение см. 857[6].

$M_r = 452,26$; $d = 2,64$; $k_s = 0,9^{(17)}$.

1. $4K_3[Co(NO_2)_6] = 12KNO_2 + 4CoO + 4NO + 8NO_2$ (выше 200° С).
2. $3K_3[Co(NO_2)_6] + 2H_2O = 5NO\uparrow + 9KNO_2 + 3CoNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (кип.).
3. $3K_3[Co(NO_2)_6] + 2HNO_3$ (конц.) = $5NO\uparrow + 9KNO_2 + 3Co(NO_3)_2 + H_2O$ (кип.).
4. $K_3[Co(NO_2)_6] + 2KOH$ (конц.) = $Co(OH)_2\downarrow + 4KNO_2 + KNO_3 + NO\uparrow$ (кип.).

859. $[Co_2(CO)_8]$ — ОКТАКАРБОНИЛДИКОБАЛЬТ

Оранжевый (порошок) или красный (крупные кристаллы), летучий, при нагревании плавится и разлагается. Чувствителен к свету. Не реагирует с холодной водой. Разлагается кипящей водой, концентрированными кислотами. Восстанавливается водородом, натрием. Получение см. 845[11].

$M_r = 341,95$; $d = 1,73$; $t_{пл} = 51°$ С.

1. $2[Co_2(CO)_8] = [Co_4(CO)_{12}] + 4CO$ (60° С),
   $[Co_2(CO)_8] \xrightarrow{\tau} 2Co + 8CO$ (80—90° С, на свету).
2. $[Co_2(CO)_8] + 4H_2SO_4$ (конц.) = $2CoSO_4 + 2SO_2 + 8CO\uparrow + 4H_2O$,
   $[Co_2(CO)_8] + 8HNO_3$ (конц.) = $2Co(NO_3)_2 + 4NO_2 + 8CO\uparrow + 4H_2O$.
3. $[Co_2(CO)_8] + H_2 = 2[Co(CO)_4H]_{(ж)}$ (желт.) [0° С, p, в толуоле],
   $[Co(CO)_4H] + H_2O = [Co(CO)_4]^- + H_3O^+$ (10° С).
4. $[Co_2(CO)_8] + 2(Na, Hg) = 2Na[Co(CO)_4] + 2Hg_{(ж)}$ (в диоксане).
5. $[Co_2(CO)_8] + 5O_2 = 2CoO + 8CO_2$ (250—300° С).

НИКЕЛЬ

860. Ni — НИКЕЛЬ

Белый металл; относительно твердый, тягучий, поддается ковке. В виде черного порошка пирофорен. Менее реакционноактивен, чем железо и кобальт; во влажном воздухе устойчив. Не реагирует с водой, щелочами, гидратом аммиака, азотом; пассивируется в концентрированной азотной кислоте. Катион Ni^{2+} в растворе имеет ярко-зеленую окраску. Реагирует с разбавленными кислотами, кислородом, галогеиами, халькогенами, аммиаком, монооксидом углерода. Переводится в раствор карбонатом аммоиия. Поглощает заметное количество H_2. При обработке фтором компактиый металл покрывается очень устойчивой пленкой NiF_2. Получение см. 861^5, 865^8, $867^{7,17}$, 871^1.

$M_r = 58,69$; $d = 8,91$; $t_{пл} = 1455°$ C; $t_{кип} \approx 2900°$ C.

1. $Ni + 2HCl$ (разб.) $\xrightarrow{\tau}$ $NiCl_2 + H_2\uparrow$.
2. $3Ni + 8HNO_3$ (разб.) $= 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $2Ni + O_2 = 2NiO$ (500—1000° C).
4. $Ni + E_2 = NiE_2$ (выше 700° C, E = F; 300—600° C, E = Cl),
   $Ni + Br_2 = NiBr_2$ (комн., в эфире).
5. $Ni + E = NiE$ (черн.) [900° C; E = S, Se, Te].
6. $Ni + E = NiE$ (красн.) [700—900° C; E = As (никелин), Sb].
7. $6Ni + 2NH_3 = 2Ni_3N + 3H_2$ (445° C).
8. $3Ni + 2CO$ $\xrightarrow{\tau}$ Ni_3C (черн.) $+ CO_2$ (270° C).
9. Ni (порошок) $+ 4CO = [Ni(CO)_4]$ (50—100° C).
10. $Ni + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] $+ H_2O + (NH_4)_2CO_3$ (конц.) =
    $= [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4](OH)_2 + CO_2\uparrow$ (кип.).

861. NiO — ОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Бунзенит. Желтый, при иагревании в инертной атмосфере становится коричневым, при нагревании на воздухе — темио-зелеиым. Термически устойчивый, в прокалениом виде не реагирует с кислотами, водой. Проявляет амфотерные свойства (оснóвные свойства преобладают); реагирует с кислотами, при спекании — со щелочами и оксидами типичиых металлов. Переводится в раствор действием концентрированного гидрата аммиака. Получение см. 860^3, 862^1, $864^{1,2}$, 865^1.

$M_r = 74,69$; $d = 6,67$; $t_{пл} = 1955°$ C.

1. $NiO_{(т)} + 7H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 15,77$.
2. $NiO + 2HCl$ (разб.) $= NiCl_2 + H_2O$,
   $NiO + H_2SO_4$ (разб.) $= NiSO_4 + H_2O$,
   $NiO + 2HNO_3$ (разб.) $= Ni(NO_3)_2 + H_2O$.
3. $NiO + 2NaOH = Na_2NiO_2$ (зел.) $+ H_2O$ (400° C),
   $NiO + BaO = (BaNi)O_2$ (черн.) [1200° C].

4. $NiO + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [коиц.] $\xrightarrow{\tau}$ $[Ni(NH_3)_6](OH)_2$ (син.) + $5H_2O$.
5. $NiO + H_2 = Ni + H_2O$ (200—400° C),
$NiO + C$ (кокс) $= Ni + CO$ (300—400° C).
6. $2NiO + SiO_2 = Ni_2SiO_4$ (1200° C).

862. $Ni(OH)_2$ — ГИДРОКСИД НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, при нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается гидрат $Ni(OH)_2 \cdot nH_2O$, при выдерживаиии над концентрированиой серной кислотой переходит в $Ni(OH)_2 \cdot 0,67H_2O$. Проявляет амфотерные свойства (оснóвиые свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, щелочами при спекаиии. Переводится в раствор действием гидрата аммиака. Слабый восстановитель. Получение см. 864^4, 865^4, 871^4.

$M_r = 92,70$; $d = 3,65$; $рПР^{25} = 13,80$.

1. $Ni(OH)_2 = NiO + H_2O$ (230—360° C).
2. $Ni(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= NiCl_2 + 2H_2O$.
3. $Ni(OH)_{2(т)} + 2NaOH_{(т)} = Na_2[Ni(OH)_4]$ (140° C).
4. $Ni(OH)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ni(NH_3)_6](OH)_2$ (син.) + $6H_2O$.
5. $Ni(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O) + 2NH_4Cl$ (конц.) $= [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$.
6. $2Ni(OH)_2 + Cl_2 + 2KOH$ (коиц.) $= 2NiO(OH)\downarrow + 2KCl + 2H_2O$,
$6Ni(OH)_2 + KBrO_3$ (насыщ.) $= 6NiO(OH)\downarrow + KBr + 3H_2O$ (кип.).
7. $Ni(OH)_2 + K_2S_2O_6(O_2) + 2KOH$ (конц.) $+ (n-2)H_2O =$
$= NiO_2 \cdot nH_2O\downarrow$ (черн.) $+ 2K_2SO_4$,
$4(NiO_2 \cdot nH_2O)$ [суспензия] $\xrightarrow{\tau}$ $4NiO(OH)\downarrow + O_2\uparrow + (4n-2)H_2O$ (кип.).
8. $2Ni(OH)_2$ (суспензия) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $2NiO(OH)\downarrow$ (анод).

863. $NiO(OH)$ — МЕТАГИДРОКСИД НИКЕЛЯ

Черный, термически неустойчивый. Не растворяется в воде. Из раствора осаждается серо-чериый гидрат $Ni_2O_3 \cdot nH_2O$, при стоянии под раствором «стареет», при слабом нагревании переходит в черный $(Ni^{II}Ni_2^{III})O_2(OH)_4$ (безводный оксид Ni_2O_3 не выделен). Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Разлагается кислотами. Сильный окислитель. Получение см. 862^{6-8}, $864^{2,6,7}$, 865^6.

$M_r = 91,70$; $d = 4,15$; $рПР^{18} = 37,0$.

1. $4NiO(OH) = 4NiO + 2H_2O + O_2$ (250—350° C).
2. $2NiO(OH) + H_2O \xrightarrow{\tau} Ni_2O(OH)_4\downarrow$ (комн., «старение»).
3. $2NiO(OH) + 6HCl$ (конц.) $= Cl_2\uparrow + 2NiCl_2 + 4H_2O$.
4. $4NiO(OH) + 4H_2SO_4$ (разб.) $= O_2\uparrow + 4NiSO_4 + 6H_2O$.
5. $2NiO(OH) + 3H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KI = I_2\downarrow + 2NiSO_4 + K_2SO_4 + 4H_2O$.

864. $Ni(NO_3)_2$ — НИТРАТ НИКЕЛЯ(II)

Светло-зеленый, нелетучий, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сильными окислителями. Получение см. 860^2, 861^2, 867^4.

$$M_r = 182{,}70; \quad d = 2{,}05 \text{ (кр.)};$$

$$t_{пл} = 56{,}7° \text{ C (кр.)}; \quad k_s = 94{,}2^{(20)}, 172^{(70)}.$$

1. $2Ni(NO_3)_2 = 2NiO + 4NO_2 + O_2$ (выше 500° C),
   $Ni(NO_3)_2 = Ni(NO_2)_2 + O_2$ (150° C, вак.).
2. $4\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\} = 4NiO(OH) + 8NO_2 + O_2 + 22H_2O$ (100—140° C),
   $2\{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O\} = 2NiO + 4NO_2 + O_2 + 12H_2O$ (выше 300° C).
3. $Ni(NO_3)_2 + 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2NO_3^-$ (pH < 7, см. 865^3).
4. $Ni(NO_3)_2$ (разб.) + 2NaOH (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
5. $Ni(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) = $Ni(NO_3)OH\downarrow + NH_4NO_3$,
   $Ni(NO_3)_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6](NO_3)_2$ (син.) + $6H_2O$.
6. $2Ni(NO_3)_2 + NaClO + 4NaOH$ (разб.) = $2NiO(OH)\downarrow + NaCl + 4NaNO_3 + H_2O$,
   $2Ni(NO_3)_2 + 6NaOH$ (конц.) + $Br_2 = 2NiO(OH)\downarrow + 4NaNO_3 + 2NaBr + 2H_2O$.
7. $2Ni(NO_3)_2 + 4H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} H_2\uparrow$ (катод) + $2NiO(OH)\downarrow$ (анод) + $4HNO_3$ (комн.).

865. $NiSO_4$ — СУЛЬФАТ НИКЕЛЯ(II)

Светло-желтый (кристаллогидрат — зеленый, моренозит), при прокаливании разлагается. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сильными окислителями. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 861^2, 867^3, 868^2.

$$M_r = 154{,}75; \quad d = 3{,}68; \quad k_s = 38{,}4^{(20)}, 66{,}7^{(80)}.$$

1. $2NiSO_4 = 2NiO + 2SO_2 + O_2$ (выше 700° C).
2. $NiSO_4 \cdot 7H_2O = NiSO_4 + 7H_2O$ (280° C).
3. $NiSO_4$ (разб.) + $6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-}$,
   $[Ni(H_2O)_6]^{2+} + H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_5(OH)]^+ + H_3O^+$, $pK_к = 10{,}92$.
4. $2NiSO_4$ (конц.) + 2NaOH (разб.) = $Ni_2SO_4(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$,
   $NiSO_4$ (разб.) + 2NaOH (конц.) = $Ni(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$.
5. $NiSO_4 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] = $[Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4 + 2H_2O$,
   $NiSO_4 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = $[Ni(NH_3)_6]SO_4 + 6H_2O$.
6. $2NiSO_4 + NaClO + 4NaOH$ (разб.) = $2NiO(OH)\downarrow + NaCl + 2Na_2SO_4 + H_2O$.
7. $NiSO_4 + 2KCN$ (разб.) = $Ni(CN)_2\downarrow + K_2SO_4$,
   $Ni(CN)_2 + 2KCN$ (конц.) + $H_2O = K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O\downarrow$ (на холоду).
8. $2NiSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{\text{электролиз}} 2Ni\downarrow$ (катод) + $O_2\uparrow$ (анод) + $2H_2SO_4$.

866. NiF_2 — ФТОРИД НИКЕЛЯ(II)

Желтовато-зеленый, термически устойчивый, летучий при прокаливании. Плохо растворяется в воде, растворимость не зависит от температуры. Из фтороводородной кислоты кристаллизуется сине-зеленый гидрат $NiF_2 \cdot 5HF \cdot 6H_2O$. Не реагирует с кислотами даже при нагревании. Разлагается щелочами, гидратом аммиака, восстанавливается водородом. Образует фторокомплексы. Получение см. 860^4, 867^9.

$$M_r = 96{,}69; \quad d = 4{,}63; \quad t_{пл} = 1160° C\ (p);$$

$$t_{субл} > 1000° C; \quad k_s = 2{,}56^{(20)},\ 2{,}58^{(90)}.$$

1. $NiF_2 \cdot 4H_2O$ (зел.) $= NiF_2 + 4H_2O$ (150—350° C).
2. $NiF_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Ni(OH)_2\downarrow + 2NaF + H_2O$.
3. $NiF_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ni(NH_3)_6]F_2 + 6H_2O$.
4. $NiF_2 + H_2 = Ni + 2HF$ (600° C).
5. $NiF_2 + MF$ (конц.) $= (MNi)F_3\downarrow$ (M = Li, Na, K, Rb, Cs),
   $2NiF_2 + 3K(HF_2) = (KNi)F_3 + K_2[NiF_4] + 3HF$ (800° C, вак.),
   $2(MNi)F_3 + F_2 + 4MF = 2M_3[NiF_6]$ (фиол.) [600° C; M = Li, Na, K].

867. $NiCl_2$ — ХЛОРИД НИКЕЛЯ(II)

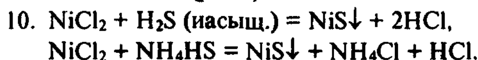
Желто-коричневые кристаллы или желтый порошок, летучий при нагревании. Хорошо растворяется в воде (гидролиз по катиону). Зеленый кристаллогидрат $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ имеет строение $[Ni(H_2O)_4Cl_2] \cdot 2H_2O$. Плохо растворяется в концентрированной хлороводородной кислоте, жидком аммиаке. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом, водородом. Вступает в реакции обмена и комплексообразования. Получение см. $860^{1,4}$, 862^2, $869^{1,3}$.

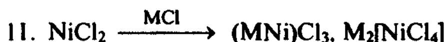
$$M_r = 129{,}60; \quad d = 3{,}55; \quad t_{субл} = 973° C;$$

$$t_{пл} = 1009° C\ (p); \quad k_s = 64{,}0^{(20)},\ 86{,}2^{(75)}.$$

1. $NiCl_2 \cdot 6H_2O = NiCl_2 + 6H_2O$ (175—250° C).
2. $NiCl_2$ (разб.) $+ 6H_2O = [Ni(H_2O)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (pH < 7, см. 865^3).
3. $NiCl_{2(т)} + H_2SO_4$ (конц.) $= NiSO_4 + 2HCl\uparrow$ (кип.).
4. $3NiCl_{2(т)} + 8HNO_3$ (30%-я) $= 3Ni(NO_3)_2 + 3Cl_2\uparrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.).
5. $NiCl_2$ (конц.) $+ NaOH$ (разб.) $= NiCl(OH)\downarrow + NaCl$,
   $NiCl_2$ (разб.) $+ 2NaOH$ (конц.) $= Ni(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
6. $NiCl_2 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= NiCl(OH)\downarrow + NH_4Cl$,
   $NiCl_2 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6H_2O$,
   $NiCl_2 + 6NH_{3(г)} \xrightarrow{\tau} [Ni(NH_3)_6]Cl_2$ (комн.).
7. $NiCl_2 + H_2 = Ni + 2HCl$ (400—500° C).
8. $2NiCl_2 + O_2 = 2NiO + 2Cl_2$ (выше 700° C).
9. $NiCl_2 + F_2 = NiF_2 + Cl_2$ (150—400° C),

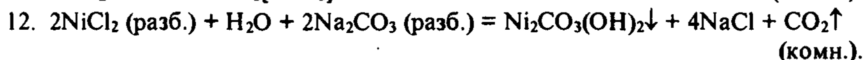

$NiCl_2 + 2KF$ (разб.) $= NiF_2\downarrow + 2KCl$.

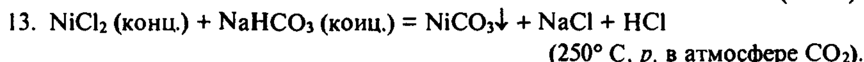

10. $NiCl_2 + H_2S$ (иасыщ.) $= NiS\downarrow + 2HCl$,
$NiCl_2 + NH_4HS = NiS\downarrow + NH_4Cl + HCl$.

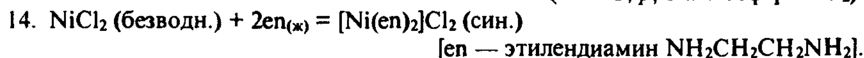

11. $NiCl_2 \xrightarrow{MCl} (MNi)Cl_3,\ M_2[NiCl_4]$

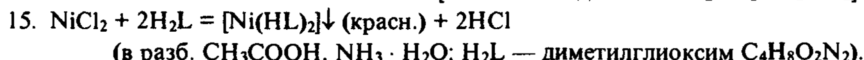
(при нагревании; $M = Na^+, K^+, NH_4^+$),

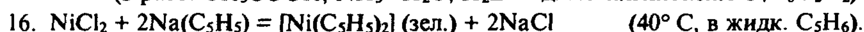

$NiCl_2 + 3CsCl = Cs_3[NiCl_5]$ (700° C).


12. $2NiCl_2$ (разб.) $+ H_2O + 2Na_2CO_3$ (разб.) $= Ni_2CO_3(OH)_2\downarrow + 4NaCl + CO_2\uparrow$ (комн.).


13. $NiCl_2$ (конц.) $+ NaHCO_3$ (коиц.) $= NiCO_3\downarrow + NaCl + HCl$
(250° C, p, в атмосфере CO_2).


14. $NiCl_2$ (безводн.) $+ 2en_{(ж)} = [Ni(en)_2]Cl_2$ (син.)
[en — этилендиамин $NH_2CH_2CH_2NH_2$].


15. $NiCl_2 + 2H_2L = [Ni(HL)_2]\downarrow$ (красн.) $+ 2HCl$
(в разб. CH_3COOH, $NH_3 \cdot H_2O$; H_2L — диметилглиоксим $C_4H_8O_2N_2$).


16. $NiCl_2 + 2Na(C_5H_5) = [Ni(C_5H_5)_2]$ (зел.) $+ 2NaCl$ (40° C, в жидк. C_5H_6).

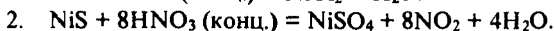

17. $NiCl_{2(p)} \xrightarrow{электролиз} Ni\downarrow$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (аиод).

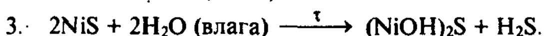
868. NiS — СУЛЬФИД НИКЕЛЯ(II)

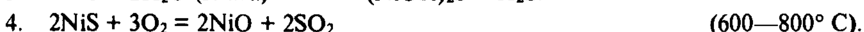
Миллерит. Черный, термически устойчивый. Не растворяется в воде. Не реагирует со щелочами, гидратом аммиака, водородом. Разлагается кислотами. При осаждении из уксуснокислого раствора или при стоянии осадка под раствором образуется еще менее реакционноспособная модификация. Получение см. 860[5], 867[12].

$M_r = 90,76;\quad d = 5,3 \div 5,65;\quad t_{пл} = 797°\ C;\quad рПР^{25} = 21,03.$


1. $NiS + 2HCl$ (конц.) $= NiCl_2 + H_2S\uparrow$ (кип.).


2. $NiS + 8HNO_3$ (конц.) $= NiSO_4 + 8NO_2 + 4H_2O$.


3. $2NiS + 2H_2O$ (влага) $\xrightarrow{t} (NiOH)_2S + H_2S$.


4. $2NiS + 3O_2 = 2NiO + 2SO_2$ (600—800° C).


5. $NiS + S = Ni(S_2)$ (сер.) [450° C].


6. $2NiS + 2CO = 2Ni + CO_2 + CS_2$ (300—400° C, p).

869. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ — ХЛОРИД ГЕКСААММИННИКЕЛЯ(II)

Голубовато-фиолетовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, катион устойчив в аммиачной среде. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном гидрате аммиака. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами. Получение см. 862[5], 867[6].

$M_r = 231,78;\qquad d = 1,468.$


1. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 = NiCl_2 + 6NH_3$ (176,5—450° C).


2. $[Ni(NH_3)_6]Cl_{2(p)} = [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 2Cl^-$ (комн., в разб. $NH_3 \cdot H_2O$),


$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + 4H_2O \rightleftarrows [Ni(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+} + 2(NH_3 \cdot H_2O)$; $pK_н = 1,27$.

3. $[Ni(NH_3)_6]Cl_{2(р)} = NiCl_2 + 6NH_3\uparrow$ (кип.).
4. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 6HCl$ (конц.) $= NiCl_2 + 6NH_4Cl$.
5. $[Ni(NH_3)_6]Cl_2 + 2NaOH$ (конц.) $+ 6H_2O = Ni(OH)_2\downarrow + 6(NH_3 \cdot H_2O) + 2NaCl$.

870. $K_2[Ni(CN)_4]$ — ТЕТРАЦИАНОНИККОЛАТ(II) КАЛИЯ

Оранжево-красный, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, концентрированными щелочами, сильными восстаиовителями. Получение см. 865[7].

$M_r = 240,96$; $d = 1,875$ (кр.).

1. $K_2[Ni(CN)_4] = 2KCN + Ni + C_2N_2$ (выше 500° С).
2. $K_2[Ni(CN)_4] \cdot H_2O = K_2[Ni(CN)_4] + H_2O$ (100° С).
3. $K_2[Ni(CN)_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Ni(CN)_4]^{2-}$ (желт.).
4. $K_2[Ni(CN)_4]_{(р)} = 2KCN + Ni(CN)_2\downarrow$ (фиол.) [кип.].
5. $K_2[Ni(CN)_4] + 2HCl$ (разб.) $= Ni(CN)_2\downarrow + 2KCl + 2HCN$.
6. $K_2[Ni(CN)_4] + KCN$ (конц.) $\rightleftarrows K_3[Ni(CN)_5]_{(р)}$ (красн.).
7. $4K_2[Ni(CN)_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 4KOH$ (конц.) $= 4K_3[Ni(CN)_4]$ (красн.) $+ N_2\uparrow +$ $+ 5H_2O$.
8. $2K_2[Ni(CN)_4] + 2H^0$ (Zn) $+ 2KOH$ (конц.) $= K_4[Ni_2(CN)_6] + 2KCN + 2H_2O$.
9. $K_2[Ni(CN)_4] \xrightarrow[-KCN]{K} K_4[Ni_2(CN)_6]$ (св.-краси.) $\xrightarrow{K,\ KCN} K_4[Ni(CN)_4]$ (желт.) [–75° С, в жидк. NH_3].

871. $[Ni(CO)_4]$ — ТЕТРАКАРБОНИЛНИКЕЛЬ

Бесцветная жидкость. Низкокипящий, термически неустойчивый, в газообразном состоянии на воздухе взрывоопасеи. Мало смешивается с водой. Не реагирует с разбавлеиными кислотами, щелочами. Энергично разлагается концентрированными серной и азотной кислотами; реагирует с кислородом. Получение см. 860[9].

$M_r = 170,73$; $d = 1,78^{(-55)}, 1,32^{(+20)}$; $t_{пл} = -19,3°$ С; $t_{кип} = +42,3°$ С.

1. $[Ni(CO)_4] = Ni + 4CO$ (180—200° С).
2. $[Ni(CO)_4] + 2H_2SO_4$ (коиц.) $= NiSO_4 + SO_2 + 4CO\uparrow + 2H_2O$.
3. $[Ni(CO)_4] + 12HNO_3$ (конц.) $= Ni(NO_3)_2 + 10NO_2 + 4CO_2\uparrow + 6H_2O$.
4. $2[Ni(CO)_4] + 2H_2O$ (влага) $+ 5O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 2Ni(OH)_2 + 8CO_2$,
$2[Ni(CO)_4] + 5O_2 = 2NiO + 8CO_2$ (300—400° С).

РУТЕНИЙ

872. Ru — РУТЕНИЙ

Белый с серым оттенком металл семейства платины; очень твердый, хрупкий (растирается в порошок), тугоплавкий, высококипящий. Благородный металл:

не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, «царской водкой». Простых катионов в растворе не образует. Реагирует с концентрированными кислотами (в присутствии кислорода), сильными окислителями (при спекании), кислородом, галогенами, серой. Поглощает значительное количество H_2. В природе встречается в самородном виде, наиболее редкий среди платиновых металлов. Получение см. 873[1, 5], 876[1].

$M_r = 101{,}07$; $d = 12{,}30$; $t_{пл} = 2607°$ C; $t_{кип} \approx 4900°$ C.

1. $Ru + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 = H_2[RuCl_6] + 2H_2O$ (125° C, *p*).
2. $5Ru + 4H_2SO_4$ (разб., гор.) $+ 8KBrO_3 = 5RuO_{4(р)} + 4Br_2 + 4K_2SO_4 + 4H_2O$.
3. $Ru + 2H_2O + 3Cl_2 = H_2[RuCl_4O_2] + 2HCl$ (комн.),
   $4Ru + 7Cl_2 + 2nH_2O = 2\{RuCl_3 \cdot RuCl_4 \cdot nH_2O\}\downarrow$ (кип. в конц. HCl).
4. $Ru + O_2 = RuO_2$ (400° C),
   $2Ru + 3O_2 = RuO_2 + RuO_4$ (выше 700° C).
5. $2Ru + 5F_2 = 2RuF_5$ (300—400° C),
   $Ru + 3F_2 = RuF_6$ (750° C, в токе F_2, резкое охлаждение).
6. $2Ru + 3Cl_2 = 2RuCl_3$ (330° C, в присутствии CO).
7. $Ru + 2S = \underset{\text{лаурит}}{Ru(S_2)}$ [450° C].
8. $2Ru + 4KOH + 3O_2 = 2K_2RuO_4 + 2H_2O$ (500—600° C),
   $Ru + 2KOH + 3KNO_3 = K_2RuO_4 + 3KNO_2 + H_2O$ (400—500° C),
   $Ru + K_2CO_3 + KClO_3 = K_2RuO_4 + KCl + CO_2$ (400—600° C).

873. RuO_2 — ОКСИД РУТЕНИЯ(IV)

Сине-черный, нелетучий (в отличие от RuO_4), при прокаливании плавится и разлагается. Малореакционноспособный; не реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается гидрат $RuO_2 \cdot nH_2O$. Переводится в раствор хлороводородной кислотой, насыщенной хлором. Окисляется пероксидами щелочных металлов, восстанавливается водородом. Получение см. 872[4], 874[1, 5, 6], 875[3], 876[4].

$M_r = 133{,}07$; $d = 6{,}97$; $t_{пл} = 955°$ C (разл.); $pПР^{18} = 49{,}0$.

1. $RuO_2 \rightleftarrows Ru + O_2$ (955—1250° C),
   $2RuO_2 = Ru + RuO_4$ (выше 1300° C).
2. $3RuO_2 + 12HCl$ (конц., насыщ. Cl_2) $= [RuCl_4 + 2RuCl_3]_{(р)} + Cl_2\uparrow + 6H_2O$.
3. $RuO_2 + O_2 \underset{400-500° C}{\overset{700-1400° C}{\rightleftarrows}} RuO_{4(г)}$.
4. $2RuO_2 + 3Na_2O_2 = 2Na_3RuO_4 + O_2$ (700—800° C).
5. $RuO_2 + 2H_2 = Ru + 2H_2O$ (300° C).

874. RuO_4 — ОКСИД РУТЕНИЯ(VIII)

Желто-оранжевый, летучий уже при комнатной температуре, низкоплавкий, термически неустойчивый. Умеренно растворяется в воде (гидратируется и

проявляет свойства слабой кислоты). Реагирует с кислотами, щелочами, пероксидом водорода. Сильный окислитель. Получение см. $872^{2,4}$, $873^{1,3}$, 875^{5-7}.

$$M_r = 165{,}07; \quad d = 3{,}29; \quad t_{пл} = 25{,}4° C; \quad k_s = 1{,}71^{(0)}, 2{,}03^{(20)}.$$

1. $RuO_4 = RuO_2 + O_2$ (100—108° С).
2. $RuO_{4(т)} + nH_2O = RuO_4 \cdot nH_2O_{(р)}$,
   $RuO_4 \cdot nH_2O + H_2O \rightleftarrows [RuO_4(OH)]^-(?) + H_3O^+$; $pK_к = 11{,}0$.
3. $RuO_4 + 6HCl$ (разб.) $= H_2[RuCl_4O_2] + Cl_2\uparrow + 2H_2O$,
   $4RuO_4 + 32HCl$ (конц.) $= 9Cl_2\uparrow + 2(RuCl_3 \cdot RuCl_4)\downarrow + 16H_2O$.
4. $4RuO_4 + 4KOH$ (конц.) $= 4KRuO_4\downarrow$ (черн.) $+ O_2\uparrow + 2H_2O$ (комн.),
   $2RuO_4 + 4KOH$ (конц.) $= 2K_2RuO_4$ (оранж.) $+ O_2\uparrow + 2H_2O$ (кип.).
5. $RuO_4 + 2H_2O_2$ (разб.) $= RuO_2\downarrow + 2O_2\uparrow + 2H_2O$.

875. K_2RuO_4 — ТЕТРАОКСОРУТЕНАТ(VI) КАЛИЯ

Зеленый с красным оттенком, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, анион устойчив только в щелочной среде. Реагирует с кислотами. Проявляет окислительно-восстаиовительные свойства. Получение см. 872^8, 874^4, 876^5.

$$M_r = 243{,}26.$$

1. $K_2RuO_4 \cdot H_2O = K_2RuO_4 + H_2O$ (200° С).
2. $K_2RuO_4 + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + RuO_4^{2-}$ (оранж.) [в разб. KOH].
3. $3K_2RuO_4 + 4HCl$ (разб.) $= 2KRuO_4$ (зел.) $+ RuO_2\downarrow + 4KCl + 2H_2O$.
4. $2K_2RuO_4 + 12HCl$ (конц.) $= 2K_2[RuCl_6]$ (желт.) $+ O_2\uparrow + 6H_2O$ (кип.).
5. $2K_2RuO_4$ (конц.) $+ Cl_{2(р)} = 2KRuO_4\downarrow + 2KCl$,
   $2KRuO_4 + Cl_2$ (иасыщ.) $= 2RuO_{4(р)} + 2KCl$.
6. $2K_2RuO_4 + H_2O + KClO = 2KRuO_4\downarrow + KCl + 2KOH$ (комн.),
   $K_2RuO_4 + KClO$ (насыщ.) $+ H_2O = RuO_{4(р)} + KCl + 2KOH$ (кип.).
7. $5K_2RuO_4 + 8H_2SO_4$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5RuO_{4(р)} + 2MnSO_4 + 6K_2SO_4 +$
   $+ 8H_2O$.

876. $RuCl_3$ — ХЛОРИД РУТЕНИЯ(III)

Черно-коричневый, при нагревании разлагается. Не растворяется в холодной воде. Из хлороводородной кислоты кристаллизуется синий гидрат $RuCl_3 \cdot H_2O$. Реагирует с горячей водой, кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Так называемый водорастворимый $RuCl_3$ содержит $RuCl_3$ и $RuCl_4$. Получение см. 872^6, 873^2.

$$M_r = 207{,}43; \quad d = 3{,}11.$$

1. $2RuCl_3 = 2Ru + 3Cl_2$ (500—850° С).
2. $RuCl_3 + 5H_2O$ (гор.) $= [Ru(H_2O)_3Cl(OH)_2]_{(р)}$ (красн.) $+ 2HCl$.
3. $RuCl_3 + 3HCl$ (конц.) $= H_3[RuCl_6]$.
4. $2RuCl_3 + 2O_2 = 2RuO_2 + 3Cl_2$ (600—700° С).

5. $2RuCl_3 + 8KOH$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 2K_2RuO_4 + 2MnO_2\downarrow + 6KCl + 4H_2O$.
6. $4RuCl_3 + 2H_2S$ (насыщ.) $+ 2H_2O = Ru(S_2)\downarrow + 2RuCl_2\downarrow + RuO_2\downarrow + 8HCl$.
7. $RuCl_3 + 2MCl$ (конц.) $+ H_2O = M_2[Ru(H_2O)Cl_5]$ (M = K, Rb, Cs).
8. $2RuCl_3 + 12(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ Zn = 2[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + ZnCl_2 + 12H_2O$,
$[Ru(NH_3)_6]Cl_2 + 2H_2O \rightleftarrows [Ru(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + NH_3 \cdot H_2O$,
$[Ru(H_2O)(NH_3)_5]Cl_2 + N_2 \rightleftarrows [Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2 + H_2O$.

РОДИЙ

877. Rh — РОДИЙ

Серебристо-белый металл семейства платины, более твердый, чем палладий и платина; трудно поддается обработке. Тугоплавкий, высококипящий. В особых условиях получают коллоидный родий и родиевую чернь (тонкодисперсный родий, весьма реакционноспособный). Благородный металл: в компактном виде не реагирует с водой, кислотами, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Родиевая чернь реагирует с концентрированной серной кислотой, «царской водкой», хлором в щелочной среде, хлороводородной кислотой — в присутствии кислорода. Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия. Реагирует с кислородом, галогенами. Встречается в природе в самородном состоянии (в сплавах на основе платины). Получение см. 878[1, 5], 879[7, 8, 12, 13], 880[1, 5].

$M_r = 102{,}906$; $d = 12{,}41$; $t_{пл} = 1963°$ C; $t_{кип} \approx 3700°$ C.

1. $4Rh$ (чернь) $+ 24HCl$ (конц.) $+ 3O_2 = 4H_3[RhCl_6] + 6H_2O$ (150° C, *p*).
2. $2Rh$ (чернь) $+ 6H_2SO_4$ (конц., гор.) $= Rh_2(SO_4)_3$ (желт.) $+ 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.
3. Rh (чернь) $+ 6HCl$ (конц.) $+ HNO_3$ (конц.) $= H_3[RhCl_6] + NO\uparrow + 2H_2O$.
4. $4Rh + 3O_2 \xrightarrow{\tau} 2Rh_2O_3$ (600—800° C),
$2Rh$ (чернь) $+ 3O_3 = Rh_2O_3 + 3O_2$ (комн.).
5. $2Rh + 5F_2 = 2RhF_5$ (400° C),
$Rh + 3F_2 = RhF_6$ (700—750° C).
6. $2Rh + 3Cl_2 = 2RhCl_3$ (400—600° C, *p*).
7. $2Rh$ (чернь) $+ 10NaOH$ (разб.) $+ 5Cl_2 = Rh_2O_3\downarrow + O_2\uparrow + 10NaCl + 5H_2O$.
8. $2Rh + 3Cl_2 + 6NaCl = 2Na_3[RhCl_6]$ (300° C).
9. $2Rh + 12KHSO_4 = 2K_3[Rh(SO_4)_3] + 3SO_2 + 6H_2O + 3K_2SO_4$ (700° C).

878. Rh_2O_3 — ОКСИД РОДИЯ(III)

Серо-черный, термически устойчивый, при прокаливании в вакууме разлагается. В прокаленном виде химически пассивен; не реагирует с водой, кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Из раствора осаждается светло-желтый гидрат $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O$ (или $Rh(OH)_3 \cdot 2H_2O$) — более реакционноспособный, реагирует с кислотами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 877[4, 7], 879[2, 5, 9], 880[4].

$M_r = 253{,}81$; $d = 8{,}20$.

1. $2Rh_2O_3 = 4Rh + 3O_2$ (выше 1100° С, вак.).
2. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O = Rh_2O_3 + 7H_2O$ (выше 200° С).
3. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O_{(т)} + 8H_2O \rightleftarrows 2[Rh(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $рПР^{18} = 47{,}70$.
4. $Rh_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $= H_3[RhCl_6] + 3H_2O$.
5. $Rh_2O_3 + 3H_2 = 2Rh + 3H_2O$ (400° С).
6. $Rh_2O_3 \cdot 7H_2O + Na[Sn(OH)_3] + NaOH$ (конц.) $= 2Rh(OH)_2\downarrow$ (син.) + $+ Na_2[Sn(OH)_6] + 4H_2O$.
7. $Rh_2O_3 + 4NaOH$ (конц.) $+ 3NaClO = 2Na_2RhO_{4(р)}$? $+ 3NaCl + 2H_2O$.

879. $RhCl_3$ — ХЛОРИД РОДИЯ(III)

Коричнево-красный, сублимируется в потоке хлора при 900° С. После прокаливания не растворяется в воде, гидрат $RhCl_3 \cdot nH_2O$ растворяется лучше (ниже приведены свойства гидрата). Не диссоциирует в воде, свежеприготовленный раствор не дает осадка при добавлении $AgNO_3$. Не реагирует с серной и азотной кислотами. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, водородом. Получение см. 877^6, 880^3.

$M_r = 209{,}27$; $d = 3{,}11$.

1. $2RhCl_3 = 2Rh + 3Cl_2$ (выше 964° С),
2. $RhCl_3 \cdot nH_2O = RhCl_3 + nH_2O$ (до 80° С, вак.; возможно, $n = 4$), $2(RhCl_3 \cdot nH_2O) = Rh_2O_3 + 6HCl + (2n - 3)H_2O$ (выше 180° С).
3. $RhCl_3 + 3H_2O = [Rh(H_2O)_3Cl_3]$ (кор.).
4. $RhCl_3 + 3HCl$ (конц.) $+ 3H_2O = H_3[RhCl_6] + 3H_2O = 3H_3O^+ + [RhCl_6]^{3-}$ (роз.).
5. $2RhCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Rh_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $RhCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Rh(NH_3)_6]Cl_3\downarrow + 6H_2O$ (в этаноле).
7. $RhCl_3 + 3MCl$ (конц.) $= M_3[RhCl_6]\downarrow$ (в этаноле; $M = Na^+, K^+, NH_4^+$), $2(NH_4)_3[RhCl_6] = 2Rh + 6NH_4Cl + 3Cl_2$ (600° С).
8. $2RhCl_3 + 3H_2 = 2Rh + 6HCl$ (400° С, в токе CO_2).
9. $4RhCl_3 + 3O_2 = 2Rh_2O_3 + 6Cl_2$ (750—800° С).
10. $2RhCl_3 + 3F_2 = 2RhF_3 + 3Cl_2$ (600° С), $RhCl_3 + 3HF$ (разб.) $= RhF_3\downarrow + 3HCl$.
11. $2RhCl_3 + 3H_2S = Rh_2S_3$ (черн.) $+ 6HCl$ (350° С).
12. $4RhCl_3 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 12(NH_3 \cdot H_2O) = 4Rh$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow +$ $+ 12NH_4Cl + 15H_2O$.
13. $4RhCl_3 + 6HC(H)O + 9K_2CO_3 = 4Rh$ (чернь)$\downarrow + 6K(HCOO) + 12KCl +$ $+ 9CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).

880. $Na_3[RhCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОРОДАТ(III) НАТРИЯ

Розовый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается акватации. Образует темно-красный кристаллогидрат

$Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$. Реагирует со щелочами, восстанавливается водородом. Получение см. 877[8], 879[7].

$$M_r = 384,59.$$

1. $2Na_3[RhCl_6] = 2Rh + 6NaCl + 3Cl_2$ (выше 550° С).
2. $Na_3[RhCl_6]$ (конц.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [RhCl_6]^{3-}$ (роз.),
   $[RhCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Rh(H_2O)Cl_5]^{2-}$ (красн.) $+ Cl^-$ (разбавление).
3. $Na_3[RhCl_6)$ (конц.) $+ 3HCl_{(г)} = H_3[RhCl_6] + 3NaCl$ (0—5° С),
   $H_3[RhCl_6] + nH_2O \xrightarrow{80° С, вак.} H_3[RhCl_6] \cdot nH_2O\downarrow \xrightarrow[-HCl]{100° С} RhCl_3 \cdot nH_2O$.
4. $2Na_3[RhCl_6] + 6NaOH$ (конц.) $+ 2H_2O = Rh_2O_3 \cdot 5H_2O\downarrow + 12NaCl$.
5. $2Na_3[RhCl_6] + 3H_2 = 2Rh + 6NaCl + 6HCl$ (400—500° С).
6. $2Na_3[RhCl_6] + 8H_2O \xrightarrow{электролиз} 3H_2\uparrow$ (катод) $+ 2H_2RhO_4$? (фиол.) [анод] $+ 6NaCl + 6HCl$ (в разб. $HClO_4$).
7. $2Na_3[RhCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $\xrightarrow{электролиз} H_2\uparrow$ (катод) $+ 2RhO_2\downarrow$ (анод) $+ 2H_2O + 12NaCl$.

ПАЛЛАДИЙ

881. Pd — ПАЛЛАДИЙ

Светло-серый металл семейства платины; относительно мягкий, ковкий. Наименее плотный, самый низкоплавкий и наиболее реакционноспособный из всех платиновых металлов. В особых условиях образует коллоидный палладий и палладиевую чернь (тонкодисперсный палладий). Катион Pd^{2+} в растворе имеет коричневую окраску. Благородный металл: не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, «царской водкой», галогенами, серой Окисляется при сплавлении с гидросульфатом калия. Поглощает максимальное (среди металлов) количество H_2, причем окклюдированный водород находится в атомном состоянии; насыщенный водородом металл загорается на воздухе. В природе находится в самородном виде (сплавы на основе платины). Получение см. 885[9], 886[7, 8], 888[1, 8].

$$M_r = 106,42; \quad d = 12,02; \quad t_{пл} = 1554° С; \quad t_{кип} = 2940° С.$$

1. $Pd + 2HCl$ (конц.) $+ 2Cl_2 = H_2[PdCl_6]_{(р)}$ (черн.) [60—80° С],
   $H_2[PdCl_6]_{(р)} = H_2[PdCl_4]$ (конц.) [кор.] $+ Cl_2\uparrow$ (упаривание в конц. HCl),
   $H_2[PdCl_6]_{(р)} = PdCl_2\downarrow + Cl_2 + 2HCl$ (разбавление водой).
2. $Pd + 2H_2SO_4$ (конц.) $= PdSO_4\downarrow + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (80° С).
3. $Pd + 4HNO_3$ (конц.) $= Pd(NO_3)_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$ (80° С).
4. $3Pd + 18HCl$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$,
   $3Pd + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_4] + 2NO\uparrow + 4H_2O$ (кип.)

5. $2Pd$ (чернь) + $O_2 = 2PdO$ (до 730° С).
6. $2Pd + 3F_2 = 2PdF_3$ (400—500° С).
7. $Pd + Cl_2 = PdCl_2$ (500—550° С).
8. $Pd \xrightarrow{S} PdS$ (син.), $Pd(S_2)$ (черн.) [400—500° С].
9. Pd (чернь) + $2KCl$ (конц.) + $Cl_2 = K_2[PdCl_4]$ (80° С).
10. $Pd + 4KHSO_4 = PdSO_4 + SO_2 + 2K_2SO_4 + 2H_2O$ (250—400° С).
11. $Pd + 4HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $H_2\uparrow$ (катод) + $H_2[PdCl_4]$ (анод).

882. PdO — ОКСИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Палладинит. Черный, при сильном нагревании разлагается. Не реагнрует с водой, в особых условиях образует коричневый коллоидный раствор. В прокаленном виде — малореакционноспособный. Не реагирует с «царской водкой». Реагирует с концентрированной бромоводородной кислотой, оксидами типичных металлов при спекании. Легко восстанавливается водородом. Получение см. 881[5], 883[1], 884[1], 885[13], 886[3].

$M_r = 122,42; \quad d = 8,70.$

1. $2PdO = 2Pd + O_2$ (780—800° С).
2. $PdO_{(т)} + 5H_2O \rightleftarrows [Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2OH^-$; $pПР^{25} = 32,92$.
3. $PdO + 4HBr$ (конц.) $= H_2[PdBr_4] + H_2O$.
4. $PdO + H_2 = Pd + H_2O$ (комн.).
5. $PdO + K_2O = K_2PdO_2$ (600° С, в атмосфере Ar).
6. PdO (коллоид) + $4HCl$ (конц.) $= H_2[PdCl_4] + H_2O$.
7. $2PdO$ (коллоид) + $N_2H_4 \cdot H_2O = 2Pd$ (коллоид) + $N_2\uparrow + 3H_2O$.

883. Pd(OH)₂ — ГИДРОКСИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Бурый аморфный, при сильном нагревании разлагается. Не растворяется в воде. Проявляет амфотерные свойства (оснóвные свойства преобладают): реагирует с разбавленными кислотами, концентрированными щелочами, гидратом аммиака. Легко восстанавливается водородом, гидратом гидразина; окисляется «царской водкой». Получение см. 884[2, 5], 885[6], 886[1], 888[3, 6].

$M_r = 140,43; \quad pПР^{25} = 28,92.$

1. $Pd(OH)_2 = PdO + H_2O$ (выше 500° С).
2. $Pd(OH)_2 + 2HCl$ (разб.) $= PdCl_2\downarrow + 2H_2O$.
3. $3Pd(OH)_2 + 18HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 2NO\uparrow + 10H_2O$.
4. $Pd(OH)_2 + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pd(OH)_4]$ (желт.).
5. $Pd(OH)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pd(NH_3)_4](OH)_2 + 4H_2O$.
6. $Pd(OH)_2 + H_2 = Pd + 2H_2O$ (комн.).
7. $2Pd(OH)_2 + N_2H_4 \cdot H_2O = 2Pd$ (чернь)$\downarrow + N_2\uparrow + 5H_2O$ (кип.).

884. $Pd(NO_3)_2$ — НИТРАТ ПАЛЛАДИЯ(II)

Желто-коричневый, полимер $\{Pd(NO_3)_2\}_n$. Термически неустойчивый, при нагревании разлагается. Полностью гидролизуется водой; хорошо растворяется в подкисленной воде, плохо — в концентрированной азотной кислоте. Реагирует с концентрированной хлороводородиой кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 881^3.

$$M_r = 230{,}43.$$

1. $2Pd(NO_3)_2 = 2PdO + 4NO_2 + O_2$ (выше 350° C).
2. $Pd(NO_3)_2 + H_2O = PdNO_3(OH)\downarrow + HNO_3$ (комн.),
   $Pd(NO_3)_2 + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2HNO_3$ (кип.).
3. $Pd(NO_3)_2 + 4H_2O = [Pd(H_2O)_4]^{2+} + 2NO_3^-$ (в разб. HNO_3).
4. $Pd(NO_3)_2 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PdCl_4] + 2HNO_3$.
5. $Pd(NO_3)_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaNO_3$.
6. $Pd(NO_3)_2 + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pd(NH_3)_4](NO_3)_2 + 4H_2O$.

885. $PdCl_2$ — ХЛОРИД ПАЛЛАДИЯ(II)

Фиолетово-коричневый, летучий при нагревании, плавится под избыточным давлением Cl_2. Умеренно растворяется в холодной воде, практически не диссоциирует; кристаллогидрат $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ растворяется лучше, чем безводная соль. Гидролизуется горячей водой, реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом, муравьиной кислотой. Вступает в реакции комплексообразования. Для проведения реакций обычно берется в виде раствора $H_2[PdCl_4]$. Получение см. $881^{1,7}$, 883^2.

$$M_r = 177{,}33; \quad d = 4{,}08; \quad t_{пл} = 680° C\ (p).$$

1. $PdCl_2 = Pd + Cl_2$ (590—740° C).
2. $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ (красно-кор.) $= PdCl_2 + 2H_2O$ (150° C, вак).
3. $PdCl_2$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Pd(H_2O)_2Cl_2]$.
4. $PdCl_2 + 2H_2O$ (гор.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2HCl$.
5. $3PdCl_2 + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PdCl_6] + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
6. $PdCl_2 + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaCl$.
7. $PdCl_2 + 2NH_4Cl$ (разб.) $=$ *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2HCl$.
8. $PdCl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $=$ *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2H_2O$.
9. $PdCl_2$ (суспензия) $+ H_2 = Pd\downarrow + 2HCl$ (комн.),
   $PdCl_2 + HCOOH = Pd$ (чернь)$\downarrow + 2HCl + CO_2\uparrow$ (50—70° C).
10. $PdCl_2 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[PdCl_4]_{(p)}$ (M = H, Na).
11. $PdCl_2 + H_2S$ (насыщ.) $= PdS\downarrow$ (черн.) $+ 2HCl$.
12. $PdCl_2 + H_2O + CO = Pd\downarrow + 2HCl + CO_2\uparrow$ (комн.).
13. $PdCl_2 + NaNO_3 = PdO + NaNO_2 + Cl_2$ (270—370° C).

886. $K_2[PdCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПАЛЛАДАТ(II) КАЛИЯ

Желто-коричневый, плавится без разложения, термически устойчивый. Плохо растворяется в холодиой воде. Кристаллогидратов ие образует. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается кипящей водой, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Проявляет слабые окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 881^9, $887^{1,3}$.

$$M_r = 326{,}43; \quad d = 2{,}67; \quad t_{пл} = 525° C; \quad рПР^{18} = 4{,}80.$$

1. $K_2[PdCl_4] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$ (кип.).
2. $3K_2[PdCl_4] + 6HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3K_2[PdCl_6]\downarrow + 2NO\uparrow + 4H_2O$.
3. $K_2[PdCl_4] + 2KOH$ (разб.) $= PdO$ (коллоид) $+ 4KCl + H_2O$.
4. $2K_2[PdCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= [Pd(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]\downarrow + 4KCl + 4H_2O$.
5. $K_2[PdCl_4] + 2NH_4Cl$ (разб.) $=$ *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2HCl$.
6. $K_2[PdCl_4]$ (суспеизия) $+ Cl_2 = K_2[PdCl_6]\downarrow$ (в присутствии KCl).
7. $2K_2[PdCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 2Pd$ (коллоид) $+ N_2\uparrow +$ $+ 4KCl + 5H_2O + 4NH_4Cl$.
8. $K_2[PdCl_4] + K(HCOO) = Pd$ (чернь)$\downarrow + 3KCl + CO_2\uparrow + HCl$ (кип.).

887. $K_2[PdCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПАЛЛАДАТ(IV) КАЛИЯ

Красно-коричиевый, при иагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается в кипящей воде, концентрированной хлороводородной кислоте, щелочах, гидрате аммиака. Сильный окислитель. Получение см. $886^{2,6}$.

$$M_r = 397{,}33; \quad d = 2{,}74; \quad рПР^{25} = 5{,}22.$$

1. $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4] + Cl_2$ (380° C).
2. $K_2[PdCl_6] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + Cl_2\uparrow + 2KCl + 2HCl\uparrow$ (кип.).
3. $K_2[PdCl_6] = K_2[PdCl_4]\downarrow + Cl_2\uparrow$ (в гор. конц. HCl).
4. $K_2[PdCl_6] + 4KOH$ (разб.) $= PdO_2\downarrow + 6KCl + 2H_2O$ (кип.).
5. $3K_2[PdCl_6] + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= 3\{$*цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]\}\downarrow + N_2\uparrow + 6KCl +$ $+ 6NH_4Cl$.

888. $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ — ДИХЛОРОДИАММИНПАЛЛАДИЙ

Существует в виде устойчивого оранжевого *транс*-изомера и неустойчивого желто-коричневого *цис*-изомера. Имеет координационный олигомер $[Pd(NH_3)_4][Pd^{II}Cl_4]$. Термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде. Кристаллогидратов не образует. Разлагается кипящей водой, реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется «царской водкой», хлором; восстанавливается водородом. Получение см. $885^{7,8}$, 886^4, 887^5.

$$M_r = 211{,}39; \quad d = 2{,}5; \quad k_s = 0{,}304^{(16)}.$$

1. $3[Pd(NH_3)_2Cl_2] = 3Pd + 4NH_4Cl + 2HCl + N_2$ (выше 210° C).

2. *цис*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ (комн.).
3. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2H_2O = Pd(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$ (кип., *р*).
4. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2HCl$ (конц.) $= (NH_4)_2[PdCl_4]\downarrow$ (80° С).
5. $3[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 12HCl$ (конц.) $+ 2HNO_3$ (конц.) $= 3(NH_4)_2[PdCl_6]\downarrow +$ $+ 2NO\uparrow + 4H_2O$.
6. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2NaOH$ (разб.) $= Pd(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2NH_3\uparrow$ (кип.).
7. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pd(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
8. $[Pd(NH_3)_2Cl_2] + H_2 = Pd + 2NH_4Cl$ (900° С).
9. *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_2] + Cl_2 =$ *транс*-$[Pd(NH_3)_2Cl_4]$ (комн.).

ОСМИЙ

889. Os — ОСМИЙ

Светло-голубой с серым оттенком металл семейства платины; самый тяжелый из металлов, очень твердый, хрупкий (растирается в порошок), тугоплавкий, высококипящий. Благородный металл: не реагирует с водой, разбавленными кислотами, щелочами, гидратом аммиака. На воздухе легко окисляется до максимальной степени окисления (+VIII). Простых катионов в растворе не образует. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, сильными окислителями, галогенами, серой. Поглощает заметное количество H_2. В природе встречается в самородном виде (сплавы с золотом, иридием, платиной). Получение см. $890^{5,6}$, 891^5, 892^5, 893^6.

$M_r = 190{,}2$; $d = 22{,}61$; $t_{пл} = 3027°$ С; $t_{кип} \approx 5000°$ С.

1. $Os + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 \xrightarrow{\tau} H_2[OsCl_6] + 2H_2O$.
2. $Os + 8HNO_3$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 8NO_2 + 2H_2O$.
3. $Os + 4H_2O_2$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 2H_2O$ (кип.).
4. $Os + 3KClO + 2KOH$ (конц., гор.) $+ H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4] + 3KCl$.
5. $Os + 2(KOH \cdot H_2O) + KClO_3 = K_2[OsO_2(OH)_4] + KCl + H_2O$ (150° С),
   $Os + 2(KOH \cdot H_2O) + 3KNO_3 = K_2[OsO_2(OH)_4] + 3KNO_2 + H_2O$ (150° С),
   $2Os + 4(KOH \cdot H_2O) + 3O_2 = 2K_2[OsO_2(OH)_4] + 2H_2O$ (150° С).
6. $Os + 2O_2 = OsO_4$ (400° С, сгорание на воздухе),
   $Os + OsO_4 = 2OsO_2$ (150° С).
7. $Os + 3F_2 = OsF_6$ (250° С, сгорание во фторе).
8. $2Os + 7F_2 = 2OsF_7$ (желт.) [500—600° С, *р*, охлаждение до −150° С].
9. $2Os + 10HF = 2OsF_5 + 5H_2$ (100° С).
10. $2Os + 3Cl_2 = 2OsCl_3$ (100—500° С),
    $Os + 2Cl_2 = OsCl_4$ (650—700° С).
11. $Os + 2S = Os(S_2)$ (450° С).
12. $Os + 2KCl + 2Cl_2 = K_2[OsCl_6]$ (красн.) [500—600° С].

890. OsO_4 — ОКСИД ОСМИЯ(VIII)

Светло-желтый (почти белый), летучий, легкоплавкий (в жидком состоянии маслянистый), низкокипящий (в газообразном состоянии мономерен). Весьма реакционноспособный: реагирует с водой (образуется почти нейтральный раствор), концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель; восстанавливается водородом, реагирует с типичными восстановителями. Получение см. 889^6, 893^1.

$$M_r = 254{,}20; \quad d = 4{,}906; \quad t_{пл} = 40{,}6°\ C;$$

$$t_{кип} = 131{,}2°\ C; \quad k_s = 5{,}3^{(0)},\ 6{,}44^{(20)},\ 7{,}47^{(25)}.$$

1. $OsO_4 + 2H_2O = [Os(H_2O)_2O_4]$.
2. $OsO_4 + 10HCl$ (конц.) $= H_2[OsCl_6] + 2Cl_2\uparrow + 4H_2O$.
3. $OsO_4 + 2MOH$ (конц.) $= M_2$ [*транс*-$OsO_4(OH)_2$] (кор.) [M = K, Cs, $^1/_2$ Ba].
4. $OsO_4 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= (NH_4)_2[OsO_4(OH)_2]$ (красн.) [комн.],
   $OsO_4 + NH_3 \cdot H_2O$ (разб.) $= H[Os(N)O_3] + 2H_2O$ (кип.).
5. $OsO_4 + 4H_2 = Os + 4H_2O$ (250° C).
6. $OsO_4 + 4FeCl_2 + 8HCl$ (конц.) $+ 2NH_4Cl = (NH_4)_2[OsCl_6]\downarrow$ (красн.) +
   $+ 4FeCl_3 + 4H_2O$,
   $(NH_4)_2[OsCl_6] + 2H_2 = Os + 2NH_4Cl + 4HCl$ (300—400° C).
7. $OsO_4 + KNO_2$ (разб.) $+ 2KOH + H_2O = K_2[OsO_2(OH)_4] + KNO_3$.

891. $OsCl_3$ — ХЛОРИД ОСМИЯ(III)

Коричнево-черный, летучий, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде, диссоциирует в незначительной степени, гидролизуется по катиону. Из разбавленной хлороводородной кислоты кристаллизуется темно-зеленый гидрат $OsCl_3 \cdot 3H_2O$. Реагирует с концентрированными кислотами-окислителями, щелочами, монооксидом углерода. Легко восстанавливается до металла. Получение см. 889^{10}, 892^6.

$$M_r = 296{,}56.$$

1. $2OsCl_3 = OsCl_2 + OsCl_4$ (500—560° C, вак.).
2. $OsCl_3$ (разб.) $+ 4H_2O \rightleftarrows [Os(H_2O)_4Cl_2]^+ + Cl^-$,
   $[Os(H_2O)_4Cl_2]^+ + H_2O \rightleftarrows [Os(H_2O)_3Cl_2(OH)] + H_3O^+$.
3. $OsCl_3 + 5HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = [Os(H_2O)_2O_4] + 5NO_2\uparrow + 3HCl$ (кип.).
4. $2OsCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $+ (n-3)H_2O = Os_2O_3 \cdot nH_2O\downarrow + 6NaCl$.
5. $2OsCl_3 + 3SO_2$ (иасыщ) $+ 6H_2O = 2Os\downarrow + 3H_2SO_4 + 6HCl$,
   $OsCl_3 + 3FeCl_2 = Os\downarrow + 3FeCl_3$ (в разб. HCl).

892. $OsCl_4$ — ХЛОРИД ОСМИЯ(IV)

Коричневый с черным оттенком, летучий, термически устойчивый, плавится без разложения. Гидролизуется водой; реагирует с кислотами, щелочами. Получение см. 889^{10}, 891^1.

$M_r = 332{,}01$; $t_{пл} = 323°$ C.

1. $OsCl_4 + 4H_2O \xrightarrow{\tau} Os(OH)_4\downarrow + 4HCl$.
2. $OsCl_{4(т)} + 2HCl$ (конц.) $\rightleftarrows H_2[OsCl_6]$ (оранж.).
3. $OsCl_4 + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 4NO_2\uparrow$.
4. $OsCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= Os(OH)_4\downarrow + 4NaCl$.
5. $OsCl_4 + 2H_2 = Os + 4HCl$ (250° C)
6. $2OsCl_{4(р)} \xrightarrow{электролиз} 2OsCl_{3(р)}$ (катод) $+ Cl_2\uparrow$ (анод) [в разб. HCl]

893. $K_2[OsO_2(OH)_4]$ — ТЕТРАГИДРОКСОДИОКСООСМАТ(VI) КАЛИЯ

Красно-фиолетовый, при нагревании разлагается. Ранее формулу изображали как $K_2OsO_4 \cdot 2H_2O$ (безводный осмат калия не выделен). Хорошо растворяется в холодной воде, устойчив в щелочном растворе. Разлагается кипящей водой, кислотами. Восстанавливается сероводородом, цианидом калия, водородом. Окисляется в O_2 воздуха. Получение см. 889[4, 5], 890[7].

$M_r = 368{,}42$.

1. $2K_2[OsO_2(OH)_4] = OsO_2 + OsO_4 + 4KOH + 2H_2O$ (140—200° C)
2. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 12H_2O$ (хол.) $= 2[K(H_2O)_6]^+ + [OsO_2(OH)_4]^{2-}$ (роз.) [в разб. KOH]
3. $2K_2[OsO_2(OH)_4]_{(р)} = Os(OH)_4\downarrow + K_2[OsO_4(OH)_2] + 2KOH$ (кип.)
4. $2K_2[OsO_2(OH)_4] + 2H_2SO_4$ (разб.) $= Os(OH)_4\downarrow + [Os(H_2O)_2O_4] + 2K_2SO_4 +$ $+ 2H_2O$.
5. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 4HNO_3$ (конц.) $= [Os(H_2O)_2O_4] + 2NO_2 + 2KNO_3 + 2H_2O$
6. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 3H_2 = Os + 2KOH + 4H_2O$ (200° C)
7. $2K_2[OsO_2(OH)_4] + O_2 + 2H_2O \xrightarrow{\tau} 2[Os(H_2O)_2O_4] + 4KOH$ (комн.)
8. $K_2[OsO_2(OH)_4] + 5H_2S$ (насыщ.) $= Os(S_2)\downarrow + S\downarrow + 2KHS + 6H_2O$.

ИРИДИЙ

894. Ir — ИРИДИЙ

Серебристо-белый металл семейства платины; очень твердый, хрупкий, весьма тугоплавкий, высококипящий. В особых условиях получен коллоидный иридий. Благородный металл: не реагирует с водой, кислотами, «царской водкой», щелочами, гидратом аммиака. Катион Ir^{3+} в растворе окрашен в желтый цвет. Переводится в раствор концентрированной хлороводородной кислотой в присутствии O_2. Реагирует с сильными окислителями (при сплавлении), кислородом, галогенами, серой. Встречается в природе в самородном виде (сплавы с осмием и платиной). Получение см. 895[7], 897[1, 7, 8], 899[1, 8], 900[1, 6], 901[1, 6].

$M_r = 192{,}22$; $d = 22{,}421$; $t_{пл} = 2443°$ C; $t_{кип} = 4380°$ C.

1. $Ir + 6HCl$ (конц.) $+ O_2 = H_2[IrCl_6] + 2H_2O$ (125° C, p).
2. Ir (порошок) $+ O_2 = IrO_2$ (до 600° C).
3. $Ir + 3F_2 = IrF_6$ (до 240° C),
   $2Ir + 5F_2 = 2IrF_5$ (350—380° C).
4. $2Ir + 3Cl_2 = 2IrCl_3$ (600—620° C, в присутствии CO, на свету).
5. $Ir \xrightarrow{S} Ir_2S_3, IrS_2$ (до 650° C).
6. $Ir + 2BaO_2 = IrO_2 + 2BaO$ (до 800° C).
7. $2Ir + 6KHSO_4 = 2K_3[Ir(SO_4)_3] + 3H_2$ (300—400° C, примесь SO_2).
8. $Ir + Na_2CO_3 + 2NaNO_3 = Na_2IrO_3 + 2NaNO_2 + CO_2$ (выше 350° C).

895. Ir_2O_3 — ОКСИД ИРИДИЯ(III)

Сине-черный, при нагревании разлагается. Не реагирует с водой. Из раствора кристаллизуется темно-зеленый гидрат $Ir_2O_3 \cdot nH_2O$. Реагирует с кислотами. Окисляется кислородом, восстанавливается водородом. Получение см. 896[1, 5, 6], 899[6, 7].

$M_r = 432,44.$

1. $2Ir_2O_3 = 3IrO_2 + Ir$ (400—500° C).
2. $Ir_2O_3 \cdot nH_2O = Ir_2O_3 + nH_2O$ (300° C).
3. $Ir_2O_{3(т)} + 15H_2O \rightleftarrows 2[Ir(H_2O)_6]^{3+} + 6OH^-$; $рПР^{18} = 47,70$.
4. $Ir_2O_3 + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\tau} H_3[IrCl_6] + 3H_2O$.
5. $Ir_2O_3 + 3H_2SO_4$ (разб.) $= Ir_2(SO_4)_3 + 3H_2O$ (в атмосфере N_2).
6. $Ir_2O_3 + 2HNO_3$ (конц.) $= 2IrO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + H_2O$ (кип.).
7. $Ir_2O_3 + 3H_2 = 2Ir + 3H_2O$ (400—550° C).
8. $2Ir_2O_3 + O_2 = 4IrO_2$ (600° C).

896. $Ir_2(SO_4)_3$ — СУЛЬФАТ ИРИДИЯ(III)

Желтый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. Термически неустойчивый. Хорошо растворяется в подкисленной воде. Реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами, гидратом аммиака. В слабощелочной среде постепенно окисляется O_2 воздуха. Получение см. 895[5], 899[4].

$M_r = 672,63.$

1. $Ir_2(SO_4)_3 \cdot nH_2O = Ir_2O_3 + 3SO_3 + nH_2O$ (300—400° C).
2. $Ir_2(SO_4)_3 + 12H_2O = 2[Ir(H_2O)_6]^{3+} + 3SO_4^{2-}$ (в разб. H_2SO_4).
3. $Ir_2(SO_4)_3$ (конц.) $+ 3H_2SO_4$ (>80%-я) $= 2H_3[Ir(SO_4)_3]$.
4. $Ir_2(SO_4)_3 + 2HNO_3$ (конц.) $+ 2H_2O = 2IrO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 3H_2SO_4$ (кип.).
5. $Ir_2(SO_4)_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Ir_2O_3\downarrow + 3Na_2SO_4 + 3H_2O$,
   $2Ir_2(SO_4)_3 + 12NaOH$ (разб.) $+O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 4IrO_2\downarrow + 6Na_2SO_4 + 6H_2O$.
6. $Ir_2(SO_4)_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Ir_2O_3\downarrow + 3(NH_4)_2SO_4 + 3H_2O$.

897. $IrCl_3$ — ХЛОРИД ИРИДИЯ(III)

Темно-зеленый, при нагревании разлагается. После прокаливания не растворяется в воде, гидрат $IrCl_3 \cdot nH_2O$ растворим лучше, мало диссоциирует (ниже приведены свойства гидрата). Реагирует с концентрированными кислотами, щелочами, гидратом аммиака, кислородом (в слабокислотной среде). Окисляется хлором и пероксидом водорода, восстанавливается водородом. Получение см. 894[4].

$$M_r = 298{,}58; \qquad d = 5{,}30 \text{ (кр.)}.$$

1. $IrCl_3 \xrightarrow{\text{до } 773^\circ C} IrCl_2$ (кор.) $\xrightarrow{773\text{—}798^\circ C} IrCl$ (красн.) $\xrightarrow{\text{выше } 798^\circ C} Ir$
2. $IrCl_3 + 3H_2O = [Ir(H_2O)_3Cl_3]$.
3. $IrCl_3 + 3MCl$ (конц.) $= M_3[IrCl_6]$ (M = H, Na),
   $2IrCl_3 + 4MCl$ (конц.) $+ Cl_2 = 2M_2[IrCl_6]$.
4. $IrCl_3 + HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = IrO_2\downarrow + NO_2\uparrow + 3HCl\uparrow$ (кип.).
5. $2IrCl_3 + 6NaOH$ (разб.) $= Ir_2O_3\downarrow + 6NaCl + 3H_2O$.
6. $2IrCl_3 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Ir_2O_3\downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2O$.
7. $2IrCl_3 + 3H_2 = 2Ir + 6HCl$ (400° C).
8. $4IrCl_3 + 3(N_2H_4 \cdot H_2O) + 12(NH_3 \cdot H_2O) = 4Ir$ (коллоид) $+ 3N_2\uparrow +$
   $+ 12NH_4Cl + 15H_2O$.
9. $4IrCl_3 + 3O_2 = 2Ir_2O_3 + 6Cl_2$ (500—600° C).
10. $2IrCl_3 + Cl_2 = 2IrCl_4$ (400° C, *p*).
11. $2IrCl_3 + 2H_2O + H_2O_2$ (конц.) $= 2IrO_2\downarrow + 6HCl\uparrow$ (кип.).

898. $IrCl_4$ — ХЛОРИД ИРИДИЯ(IV)

Коричневый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в холодной воде, подвергается акватации и обмену лигандами. Из разбавленной хлороводородной кислоты кристаллизуется гидрат $IrCl_4 \cdot nH_2O$. Разлагается горячей водой. Реагирует с концентрированной хлороводородной кислотой, щелочами. Восстанавливается водородом. Получение см. 897[10], 900[1].

$$M_r = 334{,}03.$$

1. $IrCl_4 = Ir + 2Cl_2$ (выше 700° C).
2. $IrCl_4$ (конц.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Ir(H_2O)_2Cl_4]$,
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+ + Cl^-$.
3. $IrCl_4 + 2H_2O$ (гор.) $= IrO_2\downarrow + 4HCl$.
4. $IrCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[IrCl_6]$ (M = H, Na).
5. $IrCl_4 + 4NaOH$ (разб.) $= IrO_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$.
6. $IrCl_4 + 2H_2 = Ir + 4HCl$ (350—450° C).

899. $Na_3[IrCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(III) НАТРИЯ

Темно-зеленый, термически устойчивый. Хорошо растворяется в воде, анион подвергается акватации. Реагирует с концентрированными серной и азотной

кислотами, щелочами, гидратом аммиака, хлором. В слабощелочной среде окисляется O_2 воздуха. Восстанавливается водородом. Получение см. 897[3].

$$M_r = 473{,}91; \qquad k_s = 21{,}35^{(15)}.$$

1. $2Na_3[IrCl_6] = 2Ir + 6NaCl + 3Cl_2$ (800—1000° C).
2. $Na_3[IrCl_6] \cdot 12H_2O = Na_3[IrCl_6] + 12H_2O$ (50° C, вак.).
3. $Na_3[IrCl_6]$ (разб.) $+ 12H_2O = 3[Na(H_2O)_4]^+ + [IrCl_6]^{3-}$ (в разб. HCl),
   $[IrCl_6]^{3-} + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)Cl_5]^{2-} + Cl^-$.
4. $2Na_3[IrCl_6] + 6H_2SO_4$ (<40%-я) $= Ir_2(SO_4)_3 + 3Na_2SO_4 + 12HCl\uparrow$ (кип.).
5. $Na_3[IrCl_6] + 4HNO_3$ (конц.) $+ H_2O = IrO_2\downarrow + NO_2\uparrow + 3NaNO_3 + 6HCl\uparrow$ (кип.).
6. $2Na_3[IrCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $= Ir_2O_3\downarrow + 12NaCl + 3H_2O$ (в атмосфере CO_2),
   $4Na_3[IrCl_6] + 12NaOH$ (разб.) $+ O_2$ (воздух) $\xrightarrow{\tau} 4IrO_2\downarrow + 24NaCl + 6H_2O$.
7. $2Na_3[IrCl_6] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= Ir_2O_3\downarrow + 6NaCl + 6NH_4Cl + 3H_2O$.
8. $2Na_3[IrCl_6] + 3H_2 = 2Ir + 6NaCl + 6HCl$ (400—450° C).
9. $2Na_3[IrCl_6] + Cl_2 = 2Na_2[IrCl_6] + 2NaCl$ (400—500° C).
10. $Na_3[IrCl_6] + 3MCl$ (насыщ.) $= M_3[IrCl_6]\downarrow + 3NaCl$ (10° C; $M = K^+, NH_4^+$).

900. $H_2[IrCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(IV) ВОДОРОДА

Черно-красный кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. Термически неустойчивый. Кристаллизуется из хлороводородной кислоты, имеет строение $(H_3O^+)_2[IrCl_6]^{2-} \cdot 4H_2O$. Хорошо растворяется в холодной воде, анион подвергается акватации и обмену лигандами. Реагирует со щелочами. Восстанавливается кипящей водой, водородом. Получение см. 894[1], 897[3], 898[4].

$$M_r = 406{,}95.$$

1. $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = IrCl_4 + 2HCl + 6H_2O$ (200—300° C),
   $H_2[IrCl_6] \cdot 6H_2O = Ir + 2Cl_2 + 2HCl + 6H_2O$ (выше 700° C).
2. $H_2[IrCl_6] + 2H_2O$ (хол.) $= 2H_3O^+ + [IrCl_6]^{2-}$ (красн.) [в разб. HCl].
3. $H_2[IrCl_6] + 2H_2O = [Ir(H_2O)_2Cl_4]$ (желт.) $+ 2HCl$,
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+$ (желт.) $+ Cl^-$.
4. $4H_2[IrCl_6] + 2H_2O = 4H_3[IrCl_6] + O_2\uparrow$ (кип. в разб. HCl),
   $H_3[IrCl_6] + HNO_3$ (конц.) $= H_2[IrCl_6] + NO_2 + H_2O$,
   $2H_3[IrCl_6] + Cl_2$ (насыщ.) $= 2H_2[IrCl_6] + 2HCl$,
   $2H_3[IrCl_6] + H_2O_2$ (конц.) $= 2H_2[IrCl_6] + 2H_2O$.
5. $H_2[IrCl_6] + 6NaOH$ (разб.) $= IrO_2\downarrow + 6NaCl + 4H_2O$,
   $4H_2[IrCl_6] + 24NaOH$ (конц.) $= 2Ir_2O_3\downarrow + O_2\uparrow + 16H_2O + 24NaCl$ (кип.).
6. $H_2[IrCl_6] + 2H_2 = Ir + 6HCl$ (300—500° C).
7. $H_2[IrCl_6] + 2MCl$ (насыщ.) $= M_2[IrCl_6]\downarrow + 2HCl$ ($M = K^+, NH_4^+$.

901. $(NH_4)_2[IrCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОИРИДАТ(IV) АММОНИЯ

Иридиевый нашатырь. Черно-красный, термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде, лучше — в горячей воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с разбавленными кислотами. Разлагается щелочами, гидратом аммиака. Восстанавливается водородом. Получение см. 900[7].

$M_r = 441,02$; $d = 2,856$; $k_s = 1,09^{(25)}$; $4,38^{(80)}$.

1. $3(NH_4)_2[IrCl_6] = 3Ir + 2N_2 + 2NH_4Cl + 16HCl$ (200—500° C).
2. $(NH_4)_2[IrCl_6]_{(p)} = 2NH_4^+ + [IrCl_6]^{2-}$ (в разб. HCl).
3. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 2H_2O = 2NH_4^+ + [Ir(H_2O)_2Cl_4] + 2Cl^-$,
   $[Ir(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Ir(H_2O)_3Cl_3]^+ + Cl^-$.
4. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 4NaOH$ (разб.) $= IrO_2\downarrow + 4NaCl + 2NH_4Cl + 2H_2O$.
5. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= IrO_2\downarrow + 6NH_4Cl + 2H_2O$.
6. $(NH_4)_2[IrCl_6] + 2H_2 = Ir + 2NH_4Cl + 4HCl$ (200—350° C).

ПЛАТИНА

902. Pt — ПЛАТИНА

Серовато-белый металл; относительно мягкий, очень тягучий, ковкий, тугоплавкий. В особых условиях образует губчатую платину (с сильно развитой поверхностью), платиновую чернь (тонкодисперсный порошок) и коллоидную платину. Благородный металл; занимает последнее (самое электроположительное) место в электрохимическом ряду напряжений. Легко сплавляется с платиновыми металлами (кроме рутения и осмия), а также с Fe, Co, Ni, Cu, Au и другими, с трудом сплавляется с Sb, Bi, Sn, Pb, Ag. Химически весьма пассивный: не реагирует с водой, кислотами (за исключением «царской водки»), щелочами, гидратом аммиака, монооксидом углерода. Переводится в водный раствор хлороводородной кислотой, насыщенной Cl_2. При нагревании окисляется кислородом, галогенами, серой, при комнатной температуре — тетрафторидом ксенона. Губчатая платина и платиновая чернь активно поглощают значительное количество H_2, He, O_2. В природе встречается в самородном виде (в сплавах с Ru, Rh, Pd, Os, Ir). Получение см. 907[1, 3], 917[8—10], 919[1, 7].

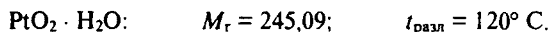
$M_r = 195,08$; $d = 21,45$; $t_{пл} = 1772°$ C; $t_{кип} \approx 3800°$ C.

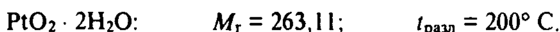
1. $Pt + 2HE$ (конц., гор.) $+ 2E_2 = H_2[PtE_6]$ (кип.; E = Cl, Br).
2. $3Pt + 18HE$ (конц.) $+ 4HNO_3$ (конц.) $= 3H_2[PtE_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$ (кип.; E = Cl, Br).
3. $2Pt$ (чернь) $+ O_2 = 2PtO$ (до 510° C),
   $Pt + O_2 = PtO_2$ (400—500° C, *p*).
4. $Pt + 2F_2 = PtF_4$ (450° C),
   $Pt + 3F_2 = PtF_6$ (550—600° C, резкое охлаждение).
5. $Pt + O_2 + 3F_2 = (O_2^+)[PtF_6]$ (450° C).

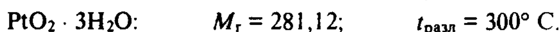
6. $Pt + 2Cl_2 = PtCl_4$ (275—300° С, в токе Cl_2),
$2Pt + 3Cl_2 = (Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6$ (до 400° С, p),
$Pt + Cl_2 = PtCl_2$ (500° С, в токе Cl_2).
7. $Pt + S = \underset{\text{куперит}}{PtS}$ (200° С),
$Pt + 2S = PtS_2$ (650° С).
8. $Pt + XeF_4 = PtF_4 + Xe\uparrow$ (в жидк. HF).
9. $Pt + 6HCl$ (конц.) $\xrightarrow{\text{электролиз}}$ $2H_2\uparrow$ (катод) + $H_2[PtCl_6]$ (анод).

903. $PtO_2 \cdot nH_2O$ — ГИДРАТЫ ОКСИДА ПЛАТИНЫ(IV)

Темно-коричневый (n = 1), коричневый (n = 2), желтый (n = 3), светло-желтый (n = 4). Практически не растворяются в воде. Реакционная способность возрастает с увеличением n; $PtO_2 \cdot H_2O$ не реагирует с разбавленными кислотами, щелочами и гидратом аммиака, $PtO_2 \cdot 4H_2O$ (или $[Pt(H_2O)_2(OH)_4]$) легко реагирует с ними. Из раствора кристаллизуется $PtO_2 \cdot 4H_2O$, при нагревании и стоянии под раствором «стареет», ступенчато теряет воду и переходит в другие $PtO_2 \cdot nH_2O$ ($n \le 3$). Ниже приведены реакции с участием $PtO_2 \cdot 4H_2O$. Получение см. 908[4], 922[4].


$PtO_2 \cdot H_2O$: $M_r = 245{,}09$; $t_{разл} = 120°$ С.


$PtO_2 \cdot 2H_2O$: $M_r = 263{,}11$; $t_{разл} = 200°$ С.

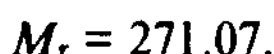

$PtO_2 \cdot 3H_2O$: $M_r = 281{,}12$; $t_{разл} = 300°$ С.


$PtO_2 \cdot 4H_2O$: $M_r = 299{,}14$; $t_{разл} = 420°$ С.

1. $PtO_2 \cdot 4H_2O = Pt + O_2 + 4H_2O$ (420° С).
2. $PtO_2 \cdot 4H_2O = PtO_2 \cdot 3H_2O + H_2O$ (комн., над конц. H_2SO_4),
$PtO_2 \cdot 3H_2O = PtO_2 \cdot 2H_2O + H_2O$ (30—40° С, над конц. H_2SO_4),
$PtO_2 \cdot 2H_2O = PtO_2 \cdot H_2O + H_2O$ (100° С, на воздухе).
3. $PtO_2 \cdot 4H_2O$ (суспензия) $\rightleftarrows [Pt(H_2O)_2(OH)_4]_{(p)}$ (комн.),
$[Pt(H_2O)_2(OH)_4] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(OH)_5]^- + H_3O^+$,
$[Pt(H_2O)(OH)_5]^- + H_2O \rightleftarrows [Pt(OH)_6]^{2-} + H_3O^+$.
4. $PtO_2 \cdot 4H_2O + 6HCl$ (конц.) $= H_2[PtCl_6] + 6H_2O$.
5. $PtO_2 \cdot 4H_2O + 2NaOH$ (конц.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 2H_2O$.

904. PtF_4 — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(IV)

Коричневый, летучий при нагревании. Разлагается водой, реагирует с концентрированной фтороводородной кислотой, щелочами. Окисляется дифторидом ксенона. Вступает в реакции комплексообразования. Получение см. 902[4, 8], 906[1, 8, 9], 907[5].


$M_r = 271{,}07$.

1. $PtF_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau}$ $PtO_2 \cdot nH_2O\downarrow + 4HF$.
2. $PtF_4 + 2HF$ (конц.) $= H_2[PtF_6]$.
3. $PtF_4 + 4NaOH$ (конц., хол.) $= PtO_2\downarrow + 4NaF + 2H_2O$,
   $PtF_4 + 6NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 4NaF$.
4. $2PtF_4 + 7XeF_2 = 2(XeF_5^+)[PtF_6] + 5Xe$ (комн.).
5. $PtF_4 + 2H_2 = Pt + 4HF$ (150—200° С).

905. PtF_5 — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(V)

Темно-красный, низкоплавкий, термически неустойчивый. Разлагается водой, кислотами, щелочами. Химически растворяется во фторидах галогенов. Сильный окислитель. Образует фторокомплексы. Получение см. 411[1,6], 907[7].

$M_r = 290{,}07$; $t_{пл} = 80°$ С.

1. $2PtF_5 = PtF_6 + PtF_4$ (выше 130° С).
2. $4PtF_5 + 6H_2O = 2PtO_2\downarrow + 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 8HF$ (кип.).
3. $4PtF_5 + 4HF$ (конц.) $+ 2H_2O = 4H_2[PtF_6] + O_2\uparrow$.
4. $4PtF_5 + 28NaOH$ (конц., гор.) $= 4Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 20NaF + 2H_2O$.
5. $2PtF_5 + 5H_2 = 2Pt + 10HF$ (70—120° С).
6. $PtF_5 + KF = K[PtF_6]$ (80—90° С).
7. $PtF_5 + EF_{3(ж)} = (EF_2^+)[PtF_6]$ (E = Cl, Br),
   $PtF_5 + IF_{5(ж)} = (IF_4^+)[PtF_6]\downarrow$.
8. $2PtF_5 + 4OF_2 = 2(O_2^+)[PtF_6] + 3F_2$ (комн.).
9. $2PtF_5 + 3XeF_{2(ж)} = (XeF^+)[PtF_6] + (Xe_2F_3^+)[PtF_6]$,
   $2PtF_5 + 3XeF_{6(ж)} = (XeF_5^+)[PtF_6] + (Xe_2F_{11}^+)[PtF_6]$.

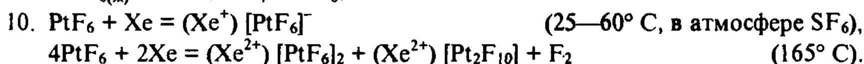
906. PtF_6 — ФТОРИД ПЛАТИНЫ(VI)

Темно-красный, легкоплавкий, низкокипящий, термически неустойчивый. В жидком состоянии — бурый, в газообразном состоянии — коричневый. Чувствителен к свету. Реагирует с водой, щелочами. Сильный окислитель и фторирующий агент. Получение см. 902[4], 905[1].

$M_r = 309{,}07$; $d = 3{,}826^{(64)}$; $t_{пл} = 61{,}3°$ С; $t_{кип} = 69{,}1°$ С.

1. $PtF_6 = PtF_4 + F_2$ (90—200° С).
2. $2PtF_6 + 4H_2O = PtO_2\downarrow + H_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 6HF$ (кип.).
3. $2PtF_6 + 2H_2O = 2H_2[PtF_6] + O_2\uparrow$ (в конц. HF).
4. $2PtF_6 + 16NaOH$ (конц., гор.) $= 2Na_2[Pt(OH)_6] + O_2\uparrow + 12NaF + 2H_2O$.
5. $PtF_6 + 3H_2 = Pt + 6HF$ (20—50° С).
6. $PtF_6 + O_2 = (O_2^+)[PtF_6]^-$ (комн.).
7. $2PtF_6 + 3BrF_{3(ж)} = 2(BrF_2^+)[PtF_6]^- + BrF_5$.
8. $2PtF_{6(ж)} + SiO_2 = 2PtF_4 + O_2\uparrow + SiF_4$.


9. $3PtF_{6(ж)} + U = 3PtF_4 + UF_6$.


10. $PtF_6 + Xe = (Xe^+) [PtF_6]^-$ (25—60° C, в атмосфере SF_6),
$4PtF_6 + 2Xe = (Xe^{2+}) [PtF_6]_2 + (Xe^{2+}) [Pt_2F_{10}] + F_2$ (165° C).

907. $PtCl_2$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(II)

Коричневый или серо-зеленый, при сильном нагревании плавится и разлагается. В кристаллической решетке — кластеры $[Pt_6Cl_{12}]$. Не растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с серной и азотной кислотами. Реагирует с горячей хлороводородной кислотой. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Обычно для реакций берется в виде раствора $H_2[PtCl_4]$. Получение см. 902^6, 909^1, 915^1.

$M_r = 265{,}99$; $d = 6{,}05$; $t_{пл} = 581°$ C (разл.).

1. $PtCl_2 = Pt + Cl_2$ (581—583° C, примесь PtCl).
2. $PtCl_2 + 2MCl$ (конц., гор.) $= M_2[PtCl_4]$ (M = H, Na, K).
3. $PtCl_2 + H_2 = Pt + 2HCl$ (150—200° C).
4. $PtCl_2 + O_2 = PtO_2 + Cl_2$ (300— 400° C, p).
5. $2PtCl_2 + 5F_2 = 2PtF_5 + 2Cl_2$ (350° C),
$2PtCl_2 + 4HF = 4HCl + Pt + PtF_4$ (200— 250° C).
6. $PtCl_2 + Cl_2 = PtCl_4$ (200—250° C).

908. $PtCl_4$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(IV)

Красновато-коричневый, при нагревании плавится и разлагается. Хорошо растворяется в воде, подвергается акватации и проявляет кислотные свойства. Реагирует с горячей водой, кислотами. Вступает в реакции комплексообразования. Окислитель. Обычно для реакций берется в виде раствора $H_2[PtCl_6]$. Получение см. 902^6, 917^1, 918^1.

$M_r = 336{,}89$; $d = 4{,}303$; $t_{пл} = 370°$ C (разл.); $k_s = 142{,}1^{(25)}$, $367^{(80)}$.

1. $2PtCl_4 = (Pt^{II}Pt^{IV}) Cl_6 + Cl_2$ (370—380° C).
2. $PtCl_4 \cdot 10H_2O = [Pt(H_2O)_2Cl_4] + 8H_2O$ (100° C).
3. $PtCl_4$ (разб.) $+ 2H_2O$ (хол.) $= [Pt(H_2O)_2Cl_4]$,
$[Pt(H_2O)_2Cl_4] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)Cl_4(OH)]^- + H_3O^+$,
$[Pt(H_2O)Cl_4(OH)]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_4(OH)_2]^{2-} + H_3O^+$.
4. $PtCl_4 + (n + 2)H_2O$ (гор.) $\xrightarrow{\tau} PtO_2 \cdot nH_2O + 4HCl$.
5. $PtCl_4 + 2HCl$ (конц.) $= H_2[PtCl_6]$.
6. $PtCl_4 + 2H_2 = Pt + 4HCl$ (250—300° C),
$PtCl_4 + 2HCOOH \xrightarrow{\tau} Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 4HCl$ (комн.).
7. $PtCl_4 + Pt$ (чернь) $= 2PtCl_2$ (300° C).
8. $PtCl_4 + 2MCl$ (конц.) $= M_2[PtCl_6]\downarrow$ ($M = Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).

909. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6$ — ХЛОРИД ПЛАТИНЫ(IV)-ПЛАТИНЫ(II)

Темно-зеленый, сублимируется при нагревании в потоке Cl_2, термически неустойчивый. Плохо растворяется в холодной воде. Реагирует с кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется в H_2O_2. Получение см. 902[6], 908[1].

$$M_r = 602{,}88; \qquad d = 5{,}256.$$

1. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 = 2PtCl_2 + Cl_2$ (435° С).
2. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 4HCl$ (конц.) $= H_2[PtCl_4] + H_2[PtCl_6]$.
3. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 6NaOH$ (конц., хол.) $= Pt(OH)_2\downarrow + PtO_2\downarrow + 6NaCl + 2H_2O$.
4. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 +$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4] +$ $+ 6H_2O$.
5. $(Pt^{II}Pt^{IV})Cl_6 + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ H_2O_2$ (конц.) $=$ $=$ *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_2 +$ *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + 8H_2O$.

910. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ — ХЛОРИД ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)

Хлорид I основания Ре́йзе. Белый, при нагревании разлагается. Хорошо растворяется в воде (акватация катиона отсутствует), гидрате аммиака. Реагирует с кислотами, щелочами. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 916[5], 923[5], 924[6].

$$M_r = 334{,}11; \qquad d = 2{,}74 \text{ (кр.)}; \qquad k_s = 20^{(10)}.$$

1. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 =$ *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3$ (230—250° С).
2. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \cdot H_2O = [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O$ (110° С).
3. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (разб.) $= [Pt(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$.
4. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2HCl$ (конц., гор.) $=$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2NH_4Cl$.
5. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NaOH$ (разб.) $+ 4H_2O = Pt(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 4(NH_3 \cdot H_2O)$.
6. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2H^0(Zn) + 2HCl$ (разб.) $= Pt\downarrow + 4NH_4Cl$ (20—60° С).
7. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + Cl_2 + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_6]Cl_4 + 2H_2O$.
8. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + H_2O_2$ (конц.) $= [Pt(NH_3)_4Cl_2](OH)_{2(p)}$ (бц.).
9. $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + K_2[PtCl_4] = [Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4]\downarrow + 2KCl$.

911. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II) ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)

Соль Ма́гнуса. Темно-зеленый, при нагревании изомеризуется в *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами, щелочами, концентрированным гидратом аммиака при нагревании. Получение см. 910[9].

$$M_r = 600{,}10.$$

1. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] = 2($*транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2])$ (290° С).
2. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] =$ *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2 + Pt\downarrow$ (в разб. гор. HCl).
3. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4HNO_3$ (конц., гор.) $= 2PtO_2\downarrow + 4NO_2\uparrow + 4NH_4Cl$.

4. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4NaOH$ (разб.) $+ 4H_2O = 2Pt(OH)_2\downarrow + 4NaCl +$
$+ 4(NH_3 \cdot H_2O)$.
5. $[Pt(NH_3)_4][Pt^{II}Cl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= 2[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 4H_2O$ (70° C).

912. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ — ТРИХЛОРО(ЭТИЛЕН)ПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Соль Це́йзе. Желтый, термически неустойчивый. В анионе лиганд C_2H_4 координирован атомом Pt^{II} по двойной связи C=C. Хорошо растворяется в воде (анион устойчив к акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой. Разлагается щелочами, концентрированным гидратом аммиака. Восстанавливается водородом. Получение см. 916[13].

$M_r = 368{,}59$; $d = 2{,}88$ (кр.).

1. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] = PtCl_2 + KCl + C_2H_4$ (выше 220° C).
2. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] \cdot H_2O = K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + H_2O$ (75—100° C).
3. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ (разб.) $+ 6H_2O = [K(H_2O)_6]^+ + [Pt(C_2H_4)Cl_3]^-$.
4. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 2KOH$ (разб., хол.) $= Pt(OH)_2\downarrow + C_2H_4\uparrow + 3KCl$.
5. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2\downarrow + C_2H_4\uparrow + KCl +$
$+ 4H_2O$.
6. $K[Pt(C_2H_4)Cl_3] + 2H_2 = Pt + C_2H_6 + KCl + 2HCl$ (150—200° C).

913. $H_2[Pt(CN)_4]$ — ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ(II) ВОДОРОДА

Красный кристаллогидрат, в безводном состоянии не получен. Хорошо растворяется в воде (анион устойчив к акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой. Разлагается в сернокислотной среде. Сильная кислота, реагирует со щелочами. Получение см. 914[5].

$M_r = 301{,}17$; $t_{пл} = 100°$ C (кр., разл.).

1. $H_2[Pt(CN)_4] \cdot 5H_2O = 2HCN + Pt + C_2N_2 + 5H_2O$ (выше 100° C).
2. $H_2[Pt(CN)_4] + 2H_2O = 2H_3O^+ + [Pt(CN)_4]^{2-}$.
3. $H_2[Pt(CN)_4] = Pt(CN)_2\downarrow + 2HCN$ (в разб. H_2SO_4).
4. $H_2[Pt(CN)_4] + 2NaOH$ (разб.) $= Na_2[Pt(CN)_4] + 2H_2O$.

914. $K_2[Pt(CN)_4]$ — ТЕТРАЦИАНОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Светло-желтый с синеватым оттенком, кристаллы обладают плеохроизмом (желтые или голубые в зависимости от ориентации). При прокаливании разлагается. Умеренно растворяется в воде (анион устойчив в акватации). Не реагирует с хлороводородной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Разлагается серной кислотой. Вступает в реакции обмéна. Получение см. 916[12].

$M_r = 377{,}35$; $d = 2{,}455$; $k_s = 33{,}8^{(20)}$, $139^{(60)}$.

1. $K_2[Pt(CN)_4] = 2KCN + Pt + C_2N_2$ (400—600° C).
2. $K_2[Pt(CN)_4] \cdot 3H_2O = K_2[Pt(CN)_4] + 3H_2O$ (100° C).
3. $K_2[Pt(CN)_4]$ (разб.) $+ 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(CN)_4]^{2-}$.

4. $K_2[Pt(CN)_4] + H_2SO_4$ (разб., гор.) = $K_2SO_4 + Pt(CN)_2\downarrow + 2HCN$.
5. $K_2[Pt(CN)_4] + 2AgNO_3 = Ag_2[Pt(CN)_4]\downarrow + 2KNO_3$.

915. $H_2[PtCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II) ВОДОРОДА

В свободном виде не выделен. Существует в виде темного красно-коричневого раствора при наличии избытка HCl. Термически неустойчивый, разлагается при выпаривании раствора, при длительном стоянии протекает дисмутация. Разлагается щелочами, карбонатами щелочных металлов, сероводородом. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Получение см. 907^2, 917^6.

$$M_r = 338,91.$$

1. $H_2[PtCl_4]_{(p)} = PtCl_2 + 2HCl\uparrow$ (выпаривание воды),
   $2H_2[PtCl_4]_{(p)} \xrightarrow{\tau} H_2[PtCl_6] + Pt\downarrow + 2HCl$ (комн.).
2. $H_2[PtCl_4]$ (разб.) + $2H_2O = 2H_3O^+ + [PtCl_4]^{2-}$ (в разб. HCl).
3. $H_2[PtCl_4] + 4NaOH$ (разб.) = $Pt(OH)_2\downarrow + 4NaCl + 2H_2O$ (кип.).
4. $H_2[PtCl_4] + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [10%-й] = $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2NH_4Cl + 6H_2O$.
5. $H_2[PtCl_4] + Na_2CO_3$ (конц.) = $Pt(OH)_2\downarrow + 2NaCl + 2HCl\uparrow + CO_2\uparrow$ (кип.).
6. $H_2[PtCl_4]_{(p)} + H_2S_{(г)} = PtS\downarrow + 4HCl$.
7. $H_2[PtCl_4] + 2H^0$ (Zn, разб. HCl) = $Pt\downarrow + 4HCl$,
   $H_2[PtCl_4] + H[SnCl_3] = Pt\downarrow + H_2[SnCl_6] + HCl$.
8. $2H_2[PtCl_4] + N_2H_4 \cdot H_2O + 8(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = $2Pt\downarrow + 8NH_4Cl +$
   $+ 9H_2O + N_2\uparrow$.
9. $H_2[PtCl_4] + Cl_2$ (насыщ.) = $H_2[PtCl_6]$,
   $5H_2[PtCl_4] + 16HCl$ (разб.) + $2KMnO_4 = 5H_2[PtCl_6] + 2MnCl_2 + 8H_2O +$
   $+ 2KCl$.
10. $H_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] + H_2O_2 (конц.) = *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow +$
    $+ 4H_2O$.

916. $K_2[PtCl_4]$ — ТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Темно-красный, при сильном нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде (растворимость повышается с ростом температуры), лучше — в хлороводородной кислоте. Кристаллогидратов не образует. Не разлагается кислотами. Реагирует со щелочами, гидратом аммиака, сероводородом. Проявляет окислительно-восстановительные свойства. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 907^2, $918^{8,9}$.

$$M_r = 415,09; \quad d = 3,38; \quad k_s = 0,93^{(16)}, 5,3^{(100)}.$$

1. $K_2[PtCl_4] = 2KCl + PtCl_2$ (475° C).
2. $K_2[PtCl_4]$ (разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [PtCl_4]^{2-}$ (16—100° C).
3. $K_2[PtCl_4] + 2KOH$ (разб.) = $Pt(OH)_2\downarrow + 4KCl$ (в атмосфере N_2).
4. $K_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [5%-й] = *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]\downarrow + 2KCl + 2H_2O$ (0° C).
5. $K_2[PtCl_4] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ (> 10%-й) = $[Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2KCl + 4H_2O$.

6. $K_2[PtCl_4] + H_2S_{(г)} = PtS\downarrow + 2HCl + 2KCl$.
7. $K_2[PtCl_4] + H_2 = Pt + 2KCl + 2HCl$ (200° C).
8. $K_2[PtCl_4] + H[SnCl_3] + HCl$ (конц.) $= Pt\downarrow + H_2[SnCl_6] + 2KCl$.
9. $K_2[PtCl_4] + Cl_2$ (насыщ.) $= K_2[PtCl_6]\downarrow$.
10. $5K_2[PtCl_4] + 16HCl$ (разб.) $+ 2KMnO_4 = 5K_2[PtCl_6] + 2MnCl_2 + 8H_2O + 2KCl$.
11. $K_2[PtCl_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $+ H_2O_2$ (конц.) $=$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow +$
$+ 2KOH + 2H_2O$.
12. $K_2[PtCl_4]$ (насыщ.) $+ 4KCN$ (конц.) $= K_2[Pt(CN)_4]\downarrow + 4KCl$ (0° C).
13. $K_2[PtCl_4] + C_2H_4 = K[Pt(C_2H_4)Cl_3]\downarrow + KCl$ (0° C, в конц. HCl).

917. $H_2[PtCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) ВОДОРОДА

Оранжево-желтый гидрат (в безводном состоянии не выделен), при нагревании разлагается. На воздухе подвергается выветриванию. Хорошо растворяется в воде (при кипячении раствора протекает акватация аниона), хлороводородной кислоте. Сильная кислота, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 902[1, 2, 9], 903[4], 908[5], 915[1, 9].

$M_r = 409{,}81$; $d = 2{,}431$ (гексагидрат);

$t_{пл} = 60°$ C (гексагидрат); $k_s = 140^{(18)}$.

1. $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O = PtCl_4 + 2HCl + 6H_2O$ (275—300° C, в токе Cl_2).
2. $H_2[PtCl_6]$ (разб.) $+ 2H_2O = 2H_3O^+ + [PtCl_6]^{2-}$ (комн.),
$H_2[PtCl_6] + 3H_2O = 2H_3O^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (кип.).
3. $H_2[PtCl_6] + 2NaOH$ (5%-й) $= Na_2[PtCl_6] + 2H_2O$,
$H_2[PtCl_6] + 8NaOH$ (конц., гор.) $= Na_2[Pt(OH)_6] + 6NaCl + 2H_2O$.
4. $H_2[PtCl_6] + 4(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $=$ *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2NH_4Cl + 4H_2O$.
5. $H_2[PtCl_6] + 2MCl = M_2[PtCl_6]\downarrow + 2HCl$ ($M = K^+, Rb^+, Cs^+, NH_4^+$).
6. $H_2[PtCl_6] + H_2C_2O_4$ (насыщ.) $\xrightarrow{\tau} H_2[PtCl_4] + 2CO_2\uparrow + 2HCl$ (0° C),
$2H_2[PtCl_6]$ (конц.) $+ N_2H_6Cl_{2(т)} = 2H_2[PtCl_4] + 6HCl + N_2\uparrow$ (70° C).
7. $H_2[PtCl_6] + 4H^0 (Zn) = Pt\downarrow + 6HCl$,
$H_2[PtCl_6] + 2H[SnCl_3] = Pt\downarrow + 2H_2[SnCl_6]$ (в конц. HCl).
8. $H_2[PtCl_6]$ (разб.) $+ N_2H_4 \cdot H_2O + 6(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] $= Pt$ (коллоид) $+$
$+ N_2\uparrow + 6NH_4Cl + 7H_2O$.
9. $H_2[PtCl_6] + 2HCOOH + 3Na_2CO_3 = Pt$ (чернь)$\downarrow + 6NaCl + 5CO_2\uparrow + 3H_2O$ (кип.).
10. $H_2[PtCl_6]_{(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Pt\downarrow$ (катод) $+ 2Cl_2\uparrow$ (анод) $+ 2HCl$ (70—80° C).

918. $K_2[PtCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) КАЛИЯ

Светло-желтый (с примесью соответствующей соли иридия, рутения или палладия — красноватый, соли родия — желто-зеленый). При нагревании разлагается. Очень плохо растворяется в холодной воде, в горячей воде анион

подвергается акватации и протолизу. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном растворе хлорида калия. Не реагирует с кислотами. Переводится в раствор гидроксидом калия при нагревании. Реагирует с гидратом аммиака, сероводородом. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 908[8], 916[9], 917[5], 922[3].

$M_r = 485{,}99$; $d = 3{,}499$; $k_s = 0{,}774^{(20)}, 3{,}71^{(80)}$.

1. $K_2[PtCl_6] = 2KCl + PtCl_4$ (250° C).
2. $K_2[PtCl_6]$ (разб.) + $12H_2O$ (хол.) = $2[K(H_2O)_6]^+ + [PtCl_6]^{2-}$.
3. $K_2[PtCl_6] + 13H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (80—100° C),
   $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$.
4. $K_2[PtCl_6]$ + 4KOH (конц., хол.) = $PtO_2\downarrow + 6KCl + 2H_2O$,
   $K_2[PtCl_6]$ + 6KOH (конц., гор.) = $K_2[Pt(OH)_6] + 6KCl$.
5. $K_2[PtCl_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2KCl + 2H_2O$.
6. $K_2[PtCl_6] + 2H_2S$ (насыщ.) = $PtS_2\downarrow + 4HCl + 2KCl$.
7. $K_2[PtCl_6] + 2H_2 = Pt + 2KCl + 4HCl$ (200—250° C).
8. $K_2[PtCl_6]$ (суспензия) + Pt (чернь) + 2KCl = $2K_2[PtCl_4]$.
9. $2K_2[PtCl_6]$ (суспензия) + $N_2H_6Cl_{2(т)} = 2K_2[PtCl_4]\downarrow + 6HCl + N_2\uparrow$ (кип.)
10. $K_2[PtCl_6] + 5KNO_2 + H_2O = K_2[Pt(NO_2)_4]\downarrow + KNO_3 + 4KCl + 2HCl$ (50° C)
11. $K_2[PtCl_6]$ (насыщ.) + 6KCN (конц.) = $K_2[Pt(CN)_6]\downarrow + 6KCl$ (0° C).
12. $K_2[PtCl_6]$ + 6KNCS (конц.) = $K_2[Pt(\text{-}SCN)_6]$ (красн.) + 6KCl.

919. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ — ГЕКСАХЛОРОПЛАТИНАТ(IV) АММОНИЯ

Платиновый нашатырь. Светло-желтый (с примесью соответствующей соли иридия, рутения или палладия — красноватый, соли родия — желто-зеленый). При нагревании разлагается. Плохо растворяется в холодной воде, в горячей воде анион подвергается акватации и протолизу. Кристаллогидратов не образует. Не растворяется в концентрированном растворе хлорида аммония. Не реагирует с кислотами. Переводится в раствор гидроксидом натрия при нагревании. Реагирует с гидратом аммиака, сероводородом. Окислитель. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 908[8], 917[5].

$M_r = 443{,}88$; $d = 3{,}065$; $k_s = 0{,}50^{(20)}, 2{,}16^{(80)}$.

1. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ = Pt (губка) + $2NH_4Cl + 2Cl_2$ (215—350° C),
   $3(NH_4)_2[PtCl_6]$ = 3Pt (губка) + $2NH_4Cl + 16HCl + 2N_2$ (350—600° C).
2. $(NH_4)_2[PtCl_6]_{(р)} = 2NH_4^+ + [PtCl_6]^{2-}$ (20° C).
3. $(NH_4)_2[PtCl_6] + H_2O = 2NH_4^+ + [Pt(H_2O)Cl_5]^- + Cl^-$ (80—100° C),
   $[Pt(H_2O)Cl_5]^- + H_2O \rightleftarrows [PtCl_5(OH)]^{2-} + H_3O^+$.
4. $(NH_4)_2[PtCl_6]$ + 4NaOH (конц., хол.) = $PtO_2\downarrow + 2NH_4Cl + 4NaCl + 2H_2O$,
   $(NH_4)_2[PtCl_6]$ + 6NaOH (конц., гор.) = $(NH_4)_2[Pt(OH)_6] + 6NaCl$.
5. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = *цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow + 2NH_4Cl + 2H_2O$.

6. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2H_2S$ (насыщ.) = $PtS_2\downarrow + 4HCl + 2NH_4Cl$.
7. $(NH_4)_2[PtCl_6] + 2HCOOH \xrightarrow{t} Pt\downarrow + 2CO_2\uparrow + 2NH_4Cl + 4HCl$ (комн.).
8. $2(NH_4)_2[PtCl_6]$ (суспензия) + $N_2H_6Cl_2 = 2(NH_4)_2[PtCl_4] + N_2\uparrow + 6HCl$ (кип.).

920. $K[PtF_6]$ — ГЕКСАФТОРОПЛАТИНАТ(V) КАЛИЯ

Желто-коричневый, при прокаливании разлагается. Чувствителен к влаге воздуха. Разлагается кислотами, щелочами, гидратом аммиака. Сильный окислитель. Получение см. 905^6.

$M_r = 348,17$.

1. $2K[PtF_6] = 2PtF_4 + F_2 + 2KF$ (750° С).
2. $4K[PtF_6] + 6H_2O = 2PtO_2\downarrow + 2K_2[PtF_6] + O_2\uparrow + 12HF$.
3. $2K[PtF_6] + 4HCl$ (конц.) = $2H_2[PtF_6] + Cl_2\uparrow + 2KCl$.
4. $4K[PtF_6] + 20\ KOH$ (конц., хол.) = $4PtO_2\downarrow + O_2\uparrow + 24KF + 10H_2O$.
5. $6K[PtF_6] + 20(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] = 6{*цис*- $[Pt(NH_3)_2F_4]$}$\downarrow + N_2\uparrow + 6KF +$ $+ 6NH_4F + 20H_2O$.
6. $2K[PtF_6] + 5H_2 = 2Pt + 2KF + 10HF$ (150—200° С)

921. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ — ТЕТРАНИТРОПЛАТИНАТ(II) КАЛИЯ

Белый кристаллогидрат, в безводном состоянии не выделен. При нагревании разлагается. Умеренно растаоряется в холодной воде. Не реагирует с хлороводородной кислотой. Реагирует с серной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Окисляется пероксидом водорода. Получение см. 918^{10}.

$M_r = 457,30$; $k_s = 3,8^{(15)}$.

1. $K_2[Pt(NO_2)_4] \cdot 2H_2O = 2KNO_2 + Pt + 2NO_2 + 4H_2O$ (выше 150° С).
2. $K_2[Pt(NO_2)_4]$ (разб.) + $12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(NO_2)_4]^{2-}$.
3. $2K_2[Pt(NO_2)_4] + 4H_2SO_4$ (разб.) = $K_2[Pt_2(H_2O)_2(SO_4)_4] + 2NO\uparrow + 4HNO_2 +$ $+ 2KNO_2$ (до 10° С).
4. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2KOH$ (разб.) = $Pt(OH)_2\downarrow + 4KNO_2$ (в атмосфере CO_2).
5. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [разб.] = *цис*- $[Pt(NH_3)_2(NO_2)_2]\downarrow + 2KNO_2 +$ $+ 2H_2O$.
6. $K_2[Pt(NO_2)_4] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] + H_2O_2 (конц.) = = *цис*-$[Pt(NH_3)_2(NO_2)_4]\downarrow + 2KOH + 2H_2O$.

922. $K_2[Pt(OH)_6]$ — ГЕКСАГИДРОКСОПЛАТИНАТ(IV) КАЛИЯ

Желто-зеленый, при нагревании разлагается. Хорошо растаоряется в воде, анион особенно устойчив в щелочной и аммиачной средах. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с кислотами. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 918^4.

$M_r = 375,32$; $d = 5,18$.

1. $K_2[Pt(OH)_6] = 2KOH + Pt + O_2 + 2H_2O$ (160—450° C).
2. $K_2[Pt(OH)_6] + 12H_2O = 2[K(H_2O)_6]^+ + [Pt(OH)_6]^{2-}$ (в разб. KOH).
3. $K_2[Pt(OH)_6] + 6HCl$ (конц., гор.) $= K_2[PtCl_6] + 6H_2O$.
4. $K_2[Pt(OH)_6] + 2CH_3COOH$ (конц.) $+ (n - 4)H_2O = PtO_2 \cdot nH_2O \downarrow +$ $+ 2K(CH_3COO)$.
5. $K_2[Pt(OH)_6] + 2AgNO_3 = Ag_2[Pt(OH)_6]\downarrow$ (св.-желт.) $+ 2KNO_3$.

923. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *транс*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Хлорид II основания Ре́йзе. Светло-желтый, при нагревании разлагается. При кипячеиии водной суспензии подвергается частичной акватации. Очень плохо растворяется в воде, при комиатиой температуре растворимость ииже, чем у *цис*-изомера. Кристаллогидратов не образует. Не реагирует с хлороводородной и серной кислотами. Разлагается концентрированной азотной кислотой, щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. $910^{1,4}$, 911^1, $924^{1,3}$, 925^6.

$$M_r = 300{,}05; \qquad k_s = 0{,}036^{(25)},\ 0{,}7^{(100)}.$$

1. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] = Pt + 2NH_3 + Cl_2$ (340° C).
2. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$ (кип.).
3. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2HNO_3$ (конц.) $= PtO_2\downarrow + 2NO_2\uparrow + 2NH_4Cl$.
4. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NaOH$ (конц., хол.) $+ 2H_2O = Pt(OH)_2\downarrow +$ $+ 2(NH_3 \cdot H_2O) + 2NaCl$.
5. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2(NH_3 \cdot H_2O)$ [конц.] $= [Pt(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O$.
6. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + Cl_{2(г)} =$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow$ (кип.).

924. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — *цис*-ДИХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Пейроне́. Темно-желтый порошок или желто-зеленые крупные кристаллы. При нагреваиии в твердом состоянии или при кипячении водной суспензии медленно переходит в *транс*-изомер. Очень мало растворяется в воде, растворимость несколько выше, чем у *транс*-изомера. Кристаллогидратов не образует. Реагирует с разбавленной хлороводородной кислотой, концентрированной серной кислотой (образуется зеленый раствор неизвестного состава), щелочами, гидратом аммиака. Вступает в реакции обмена лигандами. Получение см. 916^4.

$$M_r = 300{,}05; \qquad k_s = 0{,}26^{(25)},\ 3{,}0^{(100)}.$$

1. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] \xrightarrow{\tau}$ *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (270—275° C).
2. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + H_2O \rightleftarrows [Pt(H_2O)(NH_3)_2Cl]Cl$.
3. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (суспензия) $\xrightarrow{\tau}$ *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (выше 100° C, кат. Pt).
4. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2HCl$ (разб.) $= H[Pt(NH_3)Cl_3] + NH_4Cl$ (кип.).

5. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + 2NaOH (коиц., хол.) = $2H_2O$ = $Pt(OH)_2\downarrow$ +
   + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ + 2NaCl.
6. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + $2(NH_3 \cdot H_2O)$ [коиц.] = $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ + $2H_2O$.
7. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ + Cl_2 = *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]\downarrow$ (кип.).

925. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — *транс*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Жера́ра. Ярко-желтый порошок или желто-зеленые крупиые кристаллы. При иагревании разлагается. Очень плохо растворяется в воде. Кристаллогидратов не образует. Хорошо растворяется в хлороводородной кислоте. Разлагается концентрированиыми серной и азотной кислотами при кипячеиии, реагирует со щелочами, гидратом аммиака. Получение см. 923[6].

$$M_r = 370{,}95; \quad d = 3{,}508; \quad k_s = 0{,}14^{(0)},\ 3{,}0^{(100)}.$$

1. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ = $PtCl_4$ + $2NH_3$ (280— 340° C).
2. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $2H_2O$ + $2HNO_3$ (конц.) = $PtO_2\downarrow$ + $2NH_4NO_3$ +
   + $4HCl\uparrow$ (кип.).
3. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + 6NaOH (коиц., гор.) = $Na_2[Pt(OH)_6]$ + $2NH_3\uparrow$ +
   + 4NaCl.
4. *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $3(NH_3 \cdot H_2O)$ [коиц.] = $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3\downarrow$ + $3H_2O$.

926. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ — *цис*-ТЕТРАХЛОРОДИАММИНПЛАТИНА

Соль Кле́ве. Ярко-желтый, при слабом нагревании становится темно-зеленым, подвергается изомернзации. Очень плохо растворяется в воде, лучше — в разбавленном растворе аммиака; хорошо растворяется в хлороводородной кислоте при нагревании. Разлагается концентрированными серной и азотной кислотами, щелочами и гидратом аммиака. Получение см. 917[4], 924[7].

$$M_r = 370{,}95; \quad d = 3{,}42; \quad k_s = 0{,}33^{(0)},\ 1{,}54^{(100)}.$$

1. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ $\xrightarrow{\tau}$ *транс*- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (240° C).
2. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + $2H_2O$ + $2HNO_3$ (конц.) = $PtO_2\downarrow$ + $2NH_4NO_3$ + $4HCl\uparrow$ (кип.).
3. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ + 6NaOH (конц., гор.) = $Na_2[Pt(OH)_6]$ + $2NH_3\uparrow$ + 4NaCl.
4. *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_4]_{(т)}$ + $NH_3 \cdot H_2O$ (конц., хол.) $\rightleftarrows$ *цис*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$ +
   + H_2O.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Руководство по неорганическому синтезу/Под ред. Г. Брауэра; Пер. с нем. Т. 1—6. М.: Мир, 1985—1986.
2. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 1, 2. М.: Химия, 1973.
3. *Реми Г.* Курс неорганической химии/ Пер. с нем. Т. I, II. М.: Мир, 1972—1974.
4. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Berlin, 1924 (продолжающееся издание).
5. *Турова Н. Я.* Справочиые таблицы по неорганической химии. Л.: Химия, 1977.
6. Химический энциклопедический словарь/Под ред. И. Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1983.
7. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Основы неорганической химии. М.: Мир, 1979.
8. Анорганикум/Под ред. Л. Кольдица; Пер. с нем. Т. 1, 2. М.: Мир, 1984.
9. *Лидин Р. А., Андреева Л. Л., Молочко В. А.* Справочник по иеорганической химии. Коистанты неорганических веществ. М.: Химия, 1987.
10. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л., Цветков А. А.* Основы номенклатуры неорганических веществ. М.: Химия, 1983.
11. *Кан Р., Дермер О.* Введение в химическую номенклатуру/Под ред. В. М. Потапова и Р. А. Лидина; Пер. с англ. М.: Химия, 1983.
12. *Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность/Под ред. Б. Д. Степииа и Р. А. Лидина; Пер. с англ. М.: Химия, 1987.
13. Хнмическая энциклопедия/Под ред. И. Л. Кнунянца. Т. 1—4. М.: Советская энциклопедия, 1988—1995.
14. *Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л.* Задачи по неорганической химии. М.: Высшая школа, 1990.
15. *Лидин Р. А., Аликберова Л. Ю., Логинова Г. П.* Неорганическая химия в вопросах. М.: Химия, 1991.
16. Химия. Справочное издание/Под ред. В. Шрётера; Пер. с ием. М.: Химия, 1989.
17. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии/Пер. с англ. Т. 1, 3, 6. М.: ВИНИТИ, 1979—1988.
18. *Степин Б. Д., Аликберова Л. Ю.* Книга по химии для домашнего чтения. М.: Химия, 1994.
19. *Степин Б. Д., Цветков А. А.* Неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1994.
20. *Степин Б. Д.* Применение Международиой системы единиц физических величин в химии. М.: Высшая школа, 1990.
21. *Лидин Р.А.* Справочник по общей и неорганической химии. М.: Просвещение – Учебная литература, 1997.
22. Химия: справочник школьника и студента: Пер. с нем./К. Зоммер и др.; Под ред. Р.А. Лидина. М.: Дрофа, 1999.

ФОРМУЛЬНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(Химические формулы расположены в порядке латинского алфавита. Рядом с формулами указаны порядковые **номера рубрик**. Приведены формулы веществ, простых и комплексных аннонов. Формулы распространенных анионов: Br^-, C^{4-}, CO_3^{2-}, Cl^-, F^-, H^-, I^-, N^{3-}, NO_3^-, O^{2-}, O_2^{2-}, OH^-, PO_4^{3-}, S^{2-}, SO_4^{2-} не представлены из-за многочисленности их соединений.)

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

(указаны порядковые номера рубрик)

Учебное издание

Ростислав Александрович ЛИДИН
Вадим Алексаидрович МОЛОЧКО
Лариса Леонидовна АНДРЕЕВА

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Редактор *Г.И. Белан*
Художественный редактор *Н. В. Носов*
Технический редактор *В. В. Лебедева*
Корректор *Л. В. Лазуткина*

ИБ № 3131

Подписано в печать 06.12.99. Формат 60 x 84 1/16. Бум. газетная. Гарнитура Пресс-Роман. Печать офсетная. Усл. печ. л. 27,90. Усл. кр.-отт. 27,90. Уч.-изд. л. 27,43 Тираж 3800 экз. Заказ 4136. С. 04. Изд. № 4236. ЛР 010172 от 17.01.97

Ордеи "Зиак Почета" издательство "Химия", 107076, Москва, Стромынка 21, корп. 2

Отпечатано в Производственно-издательском комбинате ВИНИТИ.
140010, г. Люберцы, Московская обл., Октябрьский пр-т. 403
Тел. 554-21-86